

Flächenkontakte zu molekularen Schichten in der Bioelektronik

Nils Sanetra

Forschungszentrum Jülich GmbH
Peter Grünberg Institut (PGI)
Bioelektronik (PGI-8)

Flächenkontakte zu molekularen Schichten in der Bioelektronik

Nils Sanetra

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Information / Information

Band / Volume 19

ISSN 1866-1777

ISBN 978-3-89336-776-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Information / Information Band / Volume 19

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2011)

ISSN 1866-1777

ISBN 978-3-89336-776-4

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die technologische Realisierung von Flächenkontakten zu molekularen Schichten organischer und biologischer Moleküle untersucht. Dabei standen molekulare Brücken der Form Metall-Molekül-Metall im Vordergrund. Die Herausforderung liegt hier im Erhalt der Struktur in funktionaler Integrität der Molekülschicht während des Herstellungsprozesses der Brücke. Techniken aus dem Bereich der *weichen Lithographie* vermeiden extreme Prozessbedingungen und versprechen somit Kompatibilität zu biologischen Molekülen. Hier wurden zwei Ansätze zur Herstellung von molekularen Brücken in Verbindung mit weicher Lithographie evaluiert.

Die grundsätzliche Untersuchung des elektrischen Ladungstransports in selbstorganisierten Monolagen (engl. *Self Assembled Monolayer*, SAM) wird durch Tropfenelektroden-Experimente ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Technik mit planaren Mikroelektroden mit Oberfläche definierter Größe kombiniert. Ein Feld aus 64 Mikroelektroden (engl. *Multy Electrode Array*, MEA) auf einem Silizium Chip diente als Bottom-Elektrode. Der flüssige Tropfen-Kontakt wurde durch eutektisches Galliumindium (EGaIn) gebildet, welches auf Grund der geringen Toxizität vorteilhaft gegenüber dem üblicherweise verwendeten Quecksilber ist. Durch Beschichtung der Elektroden mit SAMs vor der Deposition des EGaIn wurden molekulare Brücken der Form Metall-SAM-Metall erzeugt. Zunächst wurden Alkanthiole als Modellmoleküle verwendet, um die Verwendbarkeit der MEA Chips zu demonstrieren. Es konnte direktes Tunneln als dominanter Transportmechanismus der Ladungsträger identifiziert werden. Ebenfalls wurde ein Übergang zum Fowler-Nordheim Tunneln bei höheren Spannungen gesehen. Des Weiteren wurden Monolagen von Oligopeptiden als biologisches Modellsystem untersucht. Dabei wiesen die Oligopeptide eine geringere Fähigkeit zur Selbstorganisation auf als Alkanthiole. Dies resultierte in höheren Defektraten der Brücken. Dennoch konnte auch hier direktes Tunneln als der vorherrschende Ladungstransportmechanismus beobachtet werden.

Der zweite Ansatz verfolgte das Ziel, molekulare Brücken in Kreuzungspunkten von Crossbar-Strukturen herzustellen. Dazu wurde eine Drucktechnik für Metallschichten mit einer modernen Lithographietechnik, der *Nanoimprint Lithographie* (NIL), verbunden. Die Verwendung von NIL setzte die Herstellung geeigneter Stempel voraus. Mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie wurden Stempel aus Siliziumoxid mit Reliefmustern strukturiert. Diese ermöglichten die Entwicklung eines neuen Prozesses, der gedruckte Metallstrukturen mit der NIL verbindet. Somit konnten Felder aus parallelen Leiterbahnen mit Abmessungen hinab bis zu 50 nm hergestellt werden. Durch Drucken eines Feldes von Leiterbahnen im rechten Winkel auf ein weiteres Feld wurden Crossbar-Strukturen generiert. Diese Strukturen sind vollständig elektrisch adressierbar. Des Weiteren wurde eine Schicht aus leitfähigem Polymer in die Kreuzungspunkte eingebracht, um die Funktionsfähigkeit des Schaltkreises weiter zu evaluieren. Aus Strom-Spannungs-Kennlinien konnte die spezifische Leitfähigkeit des Polymers bestimmt werden. Auch wurden die Ergebnisse mit finite Ele-

mente Simulationen verglichen, wodurch die vorherigen Ergebnisse bestätigt wurden.

In dieser Arbeit wurden somit zwei Ansätze zur Herstellung von Flächenkontakten weiterentwickelt. Der Tropfenelektroden-Ansatz wird vorerst die vorherrschende Technik zur elektrischen Charakterisierung von SAMs bleiben. Durch die Kombination mit MEA Chips wird eine parallele Herstellung vieler Brücken ermöglicht, was die statistische Untersuchung erleichtert. Des Weiteren wird durch die definierte Größe der Elektrodenoberfläche eine exaktere Definition der Brücke erreicht. Jedoch macht ein flüssiger Metallkontakt eine kommerzielle Anwendung äußerst schwierig. In diesem Punkt ist das Drucken von Metallfilmen im Nanometerbereich deutlich anwendungsbezogener. Die hier entwickelte Methode verbindet eine universelle Drucktechnik mit einem modernen lithographischen Verfahren und erlaubt das Drucken von Crossbar-Strukturen im sub-100 nm Bereich. Damit wird diese Technik nutzbar für zukünftige Anwendungen. Zur Integration von Molekülen muss jedoch weiter an der Grenzfläche von Molekülen und Elektroden gearbeitet werden.

Abstract

The focus of this PhD thesis was the technological realization of area contacts to molecular monolayers. In particular, the assembly of Metal-Molecule-Metal junctions by means of soft lithography was investigated. The major challenge is the assembly of the top contact without destroying the molecular layer. Here two approaches were pursued to evaluate new routes of sandwiching biomolecular layers between two metal electrodes.

For the fundamental investigation of electron transport through a self-assembled monolayer (SAM) a liquid metal was used as the top contact. This technique was combined with planar microelectrodes of well defined electrode size. An array of 64 micro electrodes (*Multy Electrode Array*, MEA) realized on a silicon chip served as the bottom electrode. Due to its low toxicity eutectic gallium-indium (EGaIn) was selected as the liquid top contact. By coating the electrodes with a SAM prior to the EGaIn deposition, Metal-SAM-Metal junctions were generated. Initially SAMs of alkanethiols were used as model system for the evaluation of these junctions. It was possible to determine *direct tunneling* as the dominant charge transport mechanism for these molecules. Additionally a transition to *Fowler-Nordheim tunneling* was observed at high bias voltage. Subsequently, SAMs of oligopeptides were investigated as a biological model system. The self assembly properties were found to be much weaker for oligopeptides than for alkanethiols, resulting in higher defect rates of peptide junctions. However, *direct tunneling* was found to be the dominant charge transport mechanism for these molecules as well.

In the second approach a printing technique for metal films was combined with *Nanoimprint Lithography* (NIL) for the fabrication of printed crossbar structures. This required the development of a proper electrode layout and the fabrication of NIL stamps by *electron beam lithography* (EBL). Thus, a new process was developed that combines NIL with a universal printing procedure. Utilizing NIL allowed the patterning of metal layers with structures of parallel wires containing feature sizes as small as 50 nm. With these electrodes crossbar arrays were noninvasively assembled by printing an array of top electrodes perpendicular to an array of bottom electrodes. All cross points of the devices are electrically addressable. Furthermore, a layer of conducting polymer was incorporated into the junctions to further evaluate the crossbar functionality. From current-voltage measurements the conductivity of the incorporated conducting polymer could be determined. Additionally the findings were compared to simulation, confirming the results.

In comparison the drop electrode approach allows the fundamental investigation of the charge transport in SAMs. But on account of the liquid top contact this approach lacks the possibility of a commercial application. The printed crossbar approach on the other hand is superior in this point. The combination of the next generation lithography technique NIL with a universal printing procedure makes this approach feasible for applications in the future. However, the direct contacting of SAMs remains challenging.

Science is a way of trying not to fool yourself.
The first principle is that you must not fool yourself,
and you are the easiest person to fool...

(Richard Feynman)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Methoden	5
2.1 Theoretische Grundlagen	5
2.1.1 Elektrischer Ladungstransport	5
2.1.2 Leitfähige Polymere	10
2.2 Molekularelektronik	13
2.2.1 Selbstorganisierende Monolagen	14
2.2.2 Die Tropfenelektrode	15
2.2.3 Die Crossbar-Architektur	15
2.3 Lithographie Techniken und Untersuchungsmethoden	16
2.3.1 Konventionelle lithographische Verfahren	16
2.3.2 Nanoimprint Lithographie	19
2.3.3 Ätzprozesse	23
2.3.4 Weiche Lithographie	25
2.3.5 Charakterisierungsmethoden	27
3 Materialien und Geräte	31
4 EGaIn-Eutektikum als Kontakt zu molekularen Monolagen	37
4.1 MEAs mit EGaIn Tropfenelektroden	37
4.1.1 Organische SAMs in EGaIn-MEA Brücken	40
4.1.2 Oligopeptid SAMs in EGaIn-MEA Brücken	47
4.2 PEDOT:PSS als flexibles Interface	57
4.2.1 Morphologie von PEDOT:PSS	57
4.2.2 PEDOT in EGaIn-MEA Brücken	59
5 Sub-μm PALO Crossbar-Strukturen	63
5.1 Herstellung eines nanoimprint Molds für PALO Strukturen	63
5.2 Bottom Elektroden	67
5.3 Top Elektroden	71
5.4 Der Druckprozess	73
5.5 Elektrische Charakterisierung	75
6 Crossbar-Strukturen basierend auf PEDOT:PSS	77
6.1 Elektrische Charakterisierung von PEDOT:PSS Dünnschichten	77
6.2 PEDOT:PSS in Crossbar-Strukturen	83
6.2.1 Simulation einer Au-PEDOT:PSS-Au Brücke	83

6.2.2 PEDOT:PSS in PALO Crossbar Strukturen	87
7 Zusammenfassung und Diskussion	95
Literaturverzeichnis	101
Anhang	115
A Weitere Strukturierungsmöglichkeiten von PEDOT:PSS	115
B Abbildungen	119
C Protokolle	124
Danksagung	129

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
EBL	Elektronenstrahllithographie (Electron Beam Lithography)
EUV	Extrem Ultraviolett
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>Focused Ion Beam</i>)
NIL	Nanoimprint Lithographie
PL	Photolithographie
PVD	Physikalische Gasphasenbeschichtung (Physical Vapor Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIBE	Reaktives Ionenstrahlätzen (Reactive Ion Beam Etching)
RIE	Reaktives Ionenätzen (Reactive Ion Etching)
RMS	Standardabweichung (engl. <i>Root mean Square</i>)
rpm	Umdrehungen pro Minute (rounds per minute)
s	Sekunde
SAM	Selbstorganisierte Monolage (Self Assembled Monolayer)
SCE	Kalomel-Elektrode (engl. <i>Saturated Calomel Electrode</i> , SCE)
UV	Ultraviolett
μ CP	Mikro-Kontakt-Drucken (Micro Contact Printing)

1 Einleitung

Die Entwicklung der Mikroelektronik in den letzten Dekaden verlief streng nach dem Credo, dass kleiner, schneller und billiger grundsätzlich besser ist. Somit wurde die Miniaturisierung bis an die Grenzen von „Moore's Law“ getrieben [1]. Die siliziumbasierte Halbleitertechnik ist daher weit entwickelt und erlaubt die Herstellung hoch integrierter komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter Schaltkreise (engl. *Complementary Metal Oxide Semiconductor*, CMOS). Diese Technologie hat sich bestens etabliert und wird auch mittelfristig an dem Trend festhalten, um Leiterbahnbreiten im Bereich von 22 nm zu erreichen [2]. Dazu wird die Verwendung neuer lithographischer Verfahren, sog. *Next Generation Lithography*, unabdingbar werden. Insbesondere *Extreme Ultraviolet Lithography* (EUVL), *Maskless Lithography* (ML2) und *Nanoimprint Lithography* (NIL) sind dabei viel versprechende Kandidaten.

Dennoch sind diesem Trend Grenzen gesetzt und die rasante Entwicklung des Mikroprozessors aus den 1990er Jahren wird nicht wiederholt werden können. Dies ist mit ein Grund, weshalb sich seit einigen Jahren ein Wandel der Philosophie abzeichnet, welche in der Vergangenheit hauptsächlich durch Quantität mehr Leistung erreicht hat. Es rücken Nachhaltigkeit, Zuverlässigkeit und Innovation immer mehr in den Vordergrund. So spielt der Energieverbrauch eines Produktes beispielsweise eine immer größere Rolle. Durch die Kombination der Halbleitertechnik mit anderen Disziplinen wird nach neuen Anwendungen und Verbesserungen gesucht. Insbesondere die Verbindung zu organischen oder biologischen Komponenten verspricht grundlegend neue Möglichkeiten. So haben biologische Moleküle das Potential, durch spezifische Erkennungsreaktionen als selektive Biosensoren zu fungieren. Andere prominente Beispiele sind organische Leuchtdioden und biologisch gesteuerte Prothesen. Die Erforschung und Entwicklung dieser Bereiche erfordert hohe Interdisziplinarität. Insbesondere die Grenzfläche organischer bzw. biologischer Materie und anorganischem Element ist hier das Kernproblem.

Biologische Moleküle wie Proteine und DNA stellen komplexe Bausteine dar. Die Nutzung dieser Bausteine in elektronischen Schaltkreisen ist das Ziel der molekularen Bioelektronik (MBE). Schon 1974 wurde von Aviram und Ratner die theoretische Vorhersage gemacht, dass ein einzelnes Molekül die Funktion eines elektrischen Bauelements übernehmen könnte [3]. Die damaligen Überlegungen waren noch von dem Ziel der ultimativen Miniaturisierung geprägt. Inzwischen wird das Potential der Molekularelektronik in der Schaffung neuer Funktionen und Anwendungen durch Ergänzung der CMOS-Technologie gesehen. So ist beispielsweise die flexible oder tragbare Elektronik eine viel versprechende Richtung.

Um wenige oder einzelne Moleküle für die Herstellung von elektronischen Schaltungen zu nutzen, ist ein Verständnis des Ladungstransports in und durch diese Moleküle Grundvoraussetzung [4]. Speziell bei Peptiden, Proteinen und Enzymen ist dieser noch weitgehend unverstanden. Ein zentrales Problem in der MBE ist die elektrische Kontaktierung der Moleküle. Durch einseitige Bindung an eine Elektrode ist eine elektrochemische Charakterisierung möglich. Mitunter wird die Molekülschicht zusätzlich auf der zweiten Seite von

einem Ionenleiter kontaktiert. Zur Untersuchung des Ladungstransports und für Anwendung in der Elektronik ist jedoch eine molekulare Brücke der Form Elektrode-Molekül-Elektrode entscheidend. Erst durch so eine Konfiguration wird direkter Zugriff auf die elektrische Funktion des Moleküls möglich. Die Herstellung einer solchen Brücke ist jedoch sehr schwierig. Dies liegt zum einen an den Dimensionen der Moleküle (\AA bis nm) im Vergleich zu den Elektroden (30 nm bis $100\text{ }\mu\text{m}$). Zum anderen sind Herstellungsverfahren der Schaltkreise schädlich für viele organische und nahezu alle biologischen Moleküle. Es existieren verschiedene Ansätze um eine molekulare Brücke herzustellen. Diese lassen sich in die Kategorien Punktkontakte und Flächenkontakte unterteilen.

Punktkontakte werden beispielsweise durch Nanoelektroden generiert, deren Abstand durch Piezoelemente bis auf 0.1 nm kontrolliert werden kann. Durch Selbstorganisationsprozesse kann ein Molekül in die Lücke der Elektroden gebracht und so untersucht werden. Der mechanisch kontrollierte Bruchkontakt (engl. *Mechanically Controlled Break Junction*, MCBJ) ist ein Beispiel für so einen Kontakt [5]. Auch ist die Rastertunnelmikroskopie (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM) oder die Strom-Spannungs Rasterkraftmikroskopie (engl. *Conductive Probe Atomic Force Microscopy*, CP-AFM) eine Technik dieser Kategorie [6].

Die zweite Kategorie der Flächenkontakte umfasst Systeme, die auf eine parallele Adressierung vieler Moleküle in einer Monolage abzielen. Dies wird idealer Weise durch den Einschluss einer Monolage zwischen zwei planaren Elektroden realisiert. Flächenkontakte versprechen eine leichtere Anwendbarkeit in einem Schaltkreis, da sich Monolagen in *Bottom-Up* Prozessen herstellen lassen. Jedoch ist der Einschluss einer Monolage zwischen zwei Elektroden, bei gleichzeitigem Erhalt ihrer Funktion, eine technologische Herausforderung. Als zuverlässige Technik für Flächenkontakte hat sich bisher nur die Tropfen-Elektrode etabliert [7].

Generell weisen alle Arten von molekularen Brücken eine hohe Variation in den Messergebnissen auf. Dies ist zum einen darin begründet, dass die Struktur und Anordnung eines Moleküls in einer Brücke einen hohen Einfluss auf die Messungen hat. Eine minimale Änderung der räumlichen Konfiguration führt zu einer signifikanten Veränderung in der Stromstärke. Auf der anderen Seite sind viele Faktoren noch unverstanden. Insbesondere der Einfluss verschiedener Bindungstypen auf die Kopplung der Moleküle an die Elektrode ist hier eine Fragestellung.

Daher ist es auf der einen Seite notwendig, dass eine Vielzahl an Messdaten generiert werden, um statistische Aussagen treffen zu können. Auf der anderen Seite müssen die Untersuchungstechniken weiter verbessert werden, um alle Aspekte des Ladungstransports auf molekularer Ebene aufdecken zu können. Speziell bei den Flächenkontakten sind alternative Methoden erforderlich, um verlässliche Aussagen zu treffen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen molekulare Brücken in Form von Flächenkontakten und ihre technologische Realisierung. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt.

Zunächst wurde das Tropfen-Elektroden Experiment betrachtet. Durch die Kombination mit einem *Multy Electrode Array* (MEA) wurde eine neue Variante dieser Technik evaluiert. Dabei wurde eutektisches Gallium-Indium (EGaIn) als metallischer Tropfenkontakt verwendet, um Metall-Molekül-EGaIn Brücken zu schaffen. Der Einsatz von MEAs ermöglichte die parallele Herstellung vieler molekularer Brücken auf einem einzigen Chip. Mit diesen konnte der Transportmechanismus zunächst in Alkanthiolen bestimmt werden. Des

Weiteren wurden als Grundbaustein biologischer Moleküle Oligopeptide untersucht. Auch wurde der Einsatz eines leitfähigen Polymers zur Verbesserung der molekularen Brücken getestet.

Als zweiter Ansatz wurde die Herstellung von Crossbar-Strukturen mittels weicher Lithographie (engl. *Soft Lithography*, SL) untersucht. Die Crossbar-Struktur ist eine moderne Architektur für Schaltkreise, da sie redundant ist und hohe Integrationsdichten erlaubt. Die Herstellung solcher Strukturen durch eine Drucktechnik ermöglicht deren Verwendung in der MBE. In diesem Zuge wurde ein auf Nanoimprint Lithographie (NIL) basierender Prozess entwickelt, welcher das Drucken von Crossbar-Strukturen im sub-100 nm Bereich erlaubt. Abschließend wurde ein leitfähiger Polymer in Kreuzungspunkte eingearbeitet und die Funktionsfähigkeit der Crossbar-Strukturen anhand von Leitfähigkeitsmessungen gezeigt.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Elektrischer Ladungstransport

Die Fähigkeit eines Materials Elektronen zu leiten wird durch den strukturellen Aufbau seiner Atome und deren Elektronenhüllen bestimmt. In einem kristallinen Festkörper sind die Atome periodisch angeordnet und können durch ein Gitter beschrieben werden. Durch die Periodizität des Gitters wird auch das Potential des gesamten Festkörpers periodisch. Die diskreten und für ein Elektron erlaubten Energiezustände der einzelnen Atome liegen so dicht beieinander, dass es zur Ausbildung von sog. Energiebändern kommt. Diese lassen sich mit Hilfe des Bloch Theorems aus der Schrödingergleichung für ein Ein-Elektronen Problem im periodischen Potential abschätzen. Ein Energieband beschreibt somit die für Elektronen erlaubten Energiebereiche im Festkörper. Für eine detaillierte Beschreibung der Bänderstruktur wird auf einschlägige Literatur der Festkörperphysik verwiesen.

Wie weit ein Band mit Elektronen gefüllt ist, wird durch die Fermifunktion beschrieben. Das äußerste noch mit Elektronen besetzte Band wird als Valenzband bezeichnet. In einem vollbesetzten Band ist kein Ladungstransport möglich. Jedoch grenzt in einem Metall das nächste Energieband, das sog. Leitungsband, direkt an das Valenzband. Dadurch können schon durch thermische Anregung Elektronen in das Leitungsband gelangen und bei Anlegen einer Spannung einen Stromfluss erzeugen. Diese feldgetriebene Bewegung von Elektronen in Leitungsbändern wird als ballistischer Ladungstransport bezeichnet. Dabei ist die Bewegung eines Elektrons im Leitungsband äquivalent zu der Bewegung des verbliebenen Elektronlochs im Valenzband. Grenzt das Leitungsband nicht direkt an das Valenzband, sondern ist durch eine Bandlücke getrennt, spricht man von einem Halbleiter oder Isolator (ab einer Bandlücke von 3 eV wird von einem Isolator gesprochen). Für eine weitergehende Erläuterung wird auf Standardwerke, beispielsweise *Physics of semiconductor devices* von Sze [8], verwiesen.

Der Kontaktwiderstand

Werden zwei elektrisch leitfähige Elemente in Kontakt gebracht, kann der Gesamtwiderstand größer als die Summe der Einzelwiderstände werden. Dafür ist der Kontaktwiderstand, welcher an der Grenzfläche zwischen den beiden Elementen auftritt, verantwortlich. Der Kontaktwiderstand setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen:

- a) Verunreinigung der Kontaktfläche
- b) Unebenheiten auf der Kontaktfläche
- c) Ausbildung einer Zwischenschicht auf der Materialoberfläche

- d) Unterschiede in der Austrittsarbeit der Materialien und lokalisierte Oberflächenzustände

Sowohl a) als auch b) verringert die effektive Kontaktfläche der Elemente, was im Endeffekt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands führt. Dies kann sowohl auf makroskopischer Ebene als auch auf atomarer Ebene der Fall sein.

Die Ausbildung einer Zwischenschicht ist oft bei unedlen Metallen der Fall. Aluminium ist ein Beispiel für ein Material, welches an Luft sehr schnell eine isolierende Oxidschicht an der Oberfläche bildet.

Bestehen die Elemente aus verschiedenen Materialien, unterscheiden sich diese auch in ihrer Bänderstruktur. Im Kontaktbereich der Materialien entsteht eine Übergangszone, in der sich die unterschiedlichen Fermieniveaus angleichen. Dadurch verbiegen sich die Bänder lokal, wodurch eine zusätzliche Potentialbarriere entstehen kann. Diese ist neben dem Unterschied in der Austrittsarbeit stark von der Bindungsart der beiden Materialien abhängig. Der Kontaktwiderstand ist somit eine für jede Materialkombination spezifische Größe und abhängig von der Kontaktfläche. Insofern der Kontakt einen linearen Strom-Spannungszusammenhang aufweist, wird er als Ohmscher Kontakt bezeichnet und es gilt

$$R_{\text{Kontakt}} = \frac{\sigma}{A}. \quad (2.1)$$

Dabei ist σ ($[\sigma] = \Omega m^2$) eine flächenunabhängige Materialkonstante und A die Kontaktfläche.

Während a)-c) lediglich den ohmschen Widerstand erhöhen, kann d) auch einen Einfluss auf das qualitative Verhalten der Kontaktstelle haben. Im Fall von Metall-Halbleiter Kontakten kann es unter Umständen zur Bildung eines Schottky-Kontakts kommen. Dabei entsteht durch lokale Rekombination von Ladungsträgern und Akzeptorstellen eine Raumladungszone, welche den Stromfluss in eine Richtung bevorzugt.

Tunnelströme nach Simmons

Der Begriff Tunnelstrom ist ein Sammelbegriff für alle Transportmechanismen, die auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt beruhen. Dieser besagt, dass es eine endliche Wahrscheinlichkeit gibt, dass ein Teilchen eine Potentialbarriere *durchtunneln* kann, ohne über ausreichend Energie zu verfügen diese im klassischen Sinne zu überwinden. Sowohl die Barrierenhöhe als auch die Barrierendicke haben dabei Einfluss auf die Transmissionswahrscheinlichkeit des Teilchens. Unter Annahme einer rechteckigen Potentialbarriere gilt für einen Tunnelstrom I allgemein die charakteristische exponentielle Abhängigkeit¹:

$$I \propto \exp(-\beta \cdot L) \quad (2.2)$$

mit der Barrierendicke L und der Zerfallskonstante $\beta = 2\sqrt{\frac{2m\varphi_0}{\hbar^2}}$, φ_0 : Barrierenhöhe, m : Elektronenmasse und \hbar : reduzierte Planck Konstante.

Eine weitergehende Berechnung von J.G. Simmons aus dem Jahr 1963 ergibt einen geschlossenen Ausdruck für die Stromdichte durch eine dünne isolierende Schicht zwischen

¹Eine ausführliche Herleitungen findet sich in Büchern zur Quantenmechanik, z.B. *Grundkurs Theoretische Physik, 5/1 Quantenmechanik Grundlagen* von Nolting [9]

zwei Metallelektroden [10]. Es wird ein allgemeiner Ausdruck für den elektrischen Tunneleffekt durch eine beliebige Potentialbarriere hergeleitet. Die Berechnungen beziehen sich auf niedrige Temperaturen und es wurde von einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger innerhalb der Elektroden ausgegangen. Durch Anwendung auf eine rechteckige Potentialbarriere wird ein geschlossener Ausdruck für die Stromdichte J erreicht:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{e \cdot \alpha}{4\pi^2 \hbar L^2} \cdot \left\{ \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) \cdot e^{-L \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 - \frac{eV}{2}}} - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) \cdot e^{-L \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 + \frac{eV}{2}}} \right\} \quad (2.3)$$

mit α : Formfaktor ($0 < \alpha < 1$)
 e : Elementarladung m : Elektronenmasse
 Φ_0 : Barrierenhöhe L : Barrierendicke
 V : Spannung A : Querschnittsfläche der Elektroden

Die Präsenz eines Ladungsträgers in der Potentialbarriere erzeugt ein zusätzliches elektrisches Feld, welches einen Einfluss auf die Barrierenhöhe hat. Zur Berechnung wird häufig eine imaginäre Ladung, die Bildladung, entgegengesetzten Vorzeichens innerhalb der Elektrode betrachtet. Dieser Effekt wird durch den Formfaktor α berücksichtigt. Das Bildladungspotential führt zu einer Abrundung und dadurch Verringerung der effektiven Barrierenhöhe [11].

In Abbildung 2.1 ist das Energieschema für zwei Elektroden, die durch eine dünne isolierende Schicht getrennt sind, gezeigt. Die Austrittsarbeit eines Metalls (engl. *workfunction*)

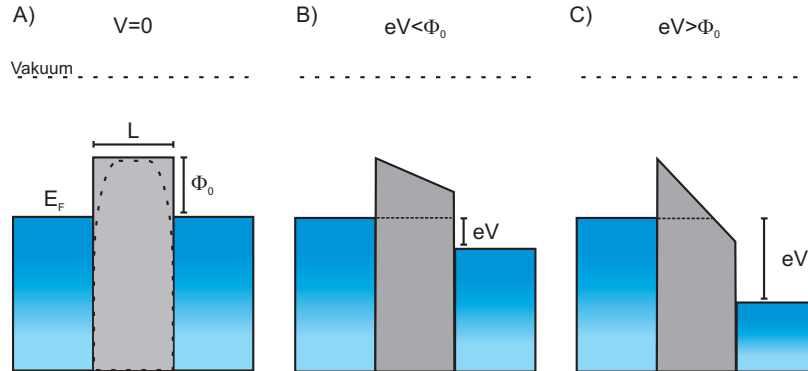


Abbildung 2.1: Energieschema für zwei durch eine dünne isolierende Schicht getrennte Elektroden. A) Das Bildpotential eines tunnelnden Elektrons führt zu einer leichten Verringerung der Potentialhöhe. B) Durch Anlegen einer Spannung V an einer der Elektroden wird das Ferminiveau verschoben. C) Bei hohen Spannungen wird ein Teil der Potentialbarriere auch klassisch zugänglich und es kommt zum *Fowler-Nordheim-Tunneln*. Grafik adaptiert aus [12].

ist die Differenz zwischen Ferminiveau und Vakuumlevel. Ohne äußeres Feld sind die Energiebänder der Elektroden dem Ferminiveau entsprechend gefüllt. Klassisch ist hier kein Ladungstransport zwischen den Elektroden möglich. Auf Grund des Tunneleffekts können

Elektronen jedoch die Barriere überwinden. Wird eine äußere Spannung an eine der Elektroden angelegt, verschiebt sich das Fermi-niveau und es kommt zu einem Tunnelstrom (vgl. Abbildung 2.1 B)). Durch das äußere Feld wird die Form der Potentialbarriere beeinflusst. Bei hoher Spannung wird sie zu einem Dreieckspotential. Dadurch ist ein Teil der Barriere nun auch klassisch zugänglich und es kommt zu einem erhöhten Stromfluss. Dies lässt sich auch aus Gleichung 2.3 ableiten, in den Näherungen für große und für kleine Spannung in Bezug auf die Barrierenhöhe betrachtet werden. Es ergibt sich für $eV < \varphi_0$:

$$J \propto \frac{V}{L} e^{-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m\varphi_0}} \quad (2.4)$$

für $eV > \varphi_0$:

$$J \propto V^2 e^{-\frac{4L}{3e\hbar V} \sqrt{2m\varphi_0}^{3/2}} \quad (2.5)$$

Somit wird für kleine Spannungen ein linearer Zusammenhang zwischen J und V erwartet. Bei großen Spannungen ist dagegen eine Proportionalität der Form $\ln(J/V^2) \propto 1/V$ zu erwarten. Gleichung 2.5 entspricht der Feldemission, welche 1928 von Fowler und Nordheim beschrieben wurde [13]. Daher wird ein Strom in diesem Bereich auch als Fowler-Nordheim-Tunneln bezeichnet, während für den Bereich $eV < \varphi_0$ der Begriff *direktes Tunneln* bzw. *nicht-resonantes Tunneln* verwendet wird. In Abbildung 2.2 A) ist die Gleichung 2.3 exemplarisch für verschiedene Parameter dargestellt. Um den Übergang vom direkten Tunneln zur Feldemission qualitativ zu identifizieren, bietet sich ein Plot von $\ln(J/V^2)$ gegen $1/V$ an. In Abbildung 2.2 B) ist ein entsprechender Plot der Kurve aus A) dargestellt. Dies wird als *Transition Voltage Spectroscopy* (TVS) bezeichnet [14, 12, 15].

Durch die wenigen Annahmen bei der Herleitung von Gl. 2.3 erreicht die Gleichung eine

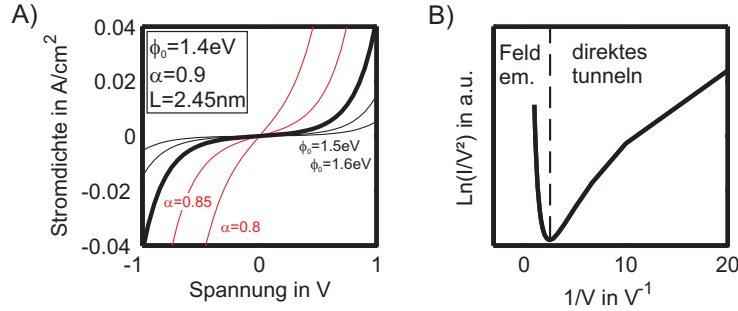


Abbildung 2.2: A) Stromdichte durch eine 2.45 nm dünne Potentialbarriere nach Simmons für verschiedene Barrierenhöhen und Formfaktoren. B) TVS-Graph der Tunnelkurve aus A).

vergleichsweise hohe Allgemeingültigkeit. Neben Metall-Halbleiterkontakten lassen sich bis zu einem gewissen Punkt auch Metall-Molekül-Metall Kontakte beschreiben. Hierbei wird die Rechteckbarriere durch die Molekülorbitale ersetzt. Das höchste noch besetzte Orbital (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO)) entspricht dabei der Oberkante des

Valenzbandes im Bändermodell. Analog ist das erste unbesetzte Molekülorbital (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) die Unterkante des Leitungsbandes. In einer Metall-Molekül-Metall Konfiguration richten sich die Orbitale am Fermi-niveau der Metalle so aus, dass das Fermi-niveau innerhalb der HOMO-LUMO Lücke liegt. Für den Fall, dass Elektronen als Ladungsträger vorliegen, ist die Höhe der Potentialbarriere demnach die Differenz zwischen Fermi-niveau und LUMO. Unter der Annahme, dass die Bindung des Moleküls an die Elektroden nur einen schwachen Einfluss auf die Orbitale hat, kann die Simmons-gleichung angewendet werden. Bei Untersuchung an nicht leitfähigen Molekülen mit großer HOMO-LUMO Lücke ist dies beispielsweise der Fall [7].

Weitere Tunnelströme

Auch wenn die Simmons-gleichung eine gute Allgemeingültigkeit zur Beschreibung von Tunnelkontakten hat, kommt sie schnell an ihre Grenzen. Ein grundlegendes Problem ist, dass sie keine Asymmetrien berücksichtigt (z.B. unterschiedliche Elektroden oder verschiedene Bindungsmoleküle an den Elektroden). Auch beeinflusst die chemische Bindung eines Moleküls an die Metallelektroden sehr wohl die Molekülorbitale. Es kann zu einer Kopplung der Orbitale mit den Zuständen der Elektrode kommen, was sich auf den Ladungstransport auswirkt. Auch wurde gezeigt, dass verschiedene Endgruppen die Leitfähigkeit eines Moleküls beeinflussen [16, 17]. Ebenso führt eine komplexe Molekülstruktur zu einer Potentialbarriere, die sich nicht mehr durch ein einfaches Rechteckpotential annähern lässt. Existiert im Molekül ein lokalisierter Zustand, ändert sich das Transportverhalten. Dies kann auch durch Erhöhen der angelegten Spannung erreicht werden, sodass das Fermi-niveau in einer Elektrode unterhalb des HOMO sinkt. Durch den zusätzlichen Zustand in der Barriere kann es durch Resonanz mit den Elektrodenzuständen zu einer erhöhten Transmissionswahrscheinlichkeit kommen. Dieser Fall wird als *resonantes Tunneln* bezeichnet. Die Beschreibung des *resonanten Tunnelns* gelingt mit dem *Single-Level Modell* [18, 19]. Ausgangspunkt ist die Landauergleichung für den Strom I in Abhängigkeit von der Spannung V

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f(E - eV/2) - f(E + eV/2)] dE \quad (2.6)$$

mit der Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons $T(E, V)$, der Energie E , der Fermifunktion $f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - \mu)/(k_B T))}$ und der thermischen Energie $k_B T$. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird wiederum durch die Breit-Wigner Verteilung berechnet:

$$T(E, V) = \frac{4\Gamma_R\Gamma_L}{(E - E_0(V))^2 + (\Gamma_R + \Gamma_L)^2} \quad (2.7)$$

Dabei sind $\Gamma_{R,L}$ die Kopplungsfaktoren an die jeweiligen Elektroden und werden durch die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen beim Tunnelvorgang bestimmt. Des Weiteren ist E_0 das Energieniveau des Zustandes in der Molekülbrücke und von V abhängig [20]:

$$E_0 = E_0(V) = \hat{E}_0 + \frac{\Gamma_L - \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \cdot \frac{eV}{2} \quad (2.8)$$

Damit wird eine Konfiguration, wie in Abbildung 2.3 A) dargestellt, beschrieben. Die Kopplungsfaktoren erlauben die Berücksichtigung verschiedener Kopplungen zwischen linker und rechter Elektrode. Dadurch können auch asymmetrische Strom-Spannungs-Verläufe beschrieben werden.

Insbesondere bei längeren Molekülen kann die Distanz zwischen den Elektroden so groß

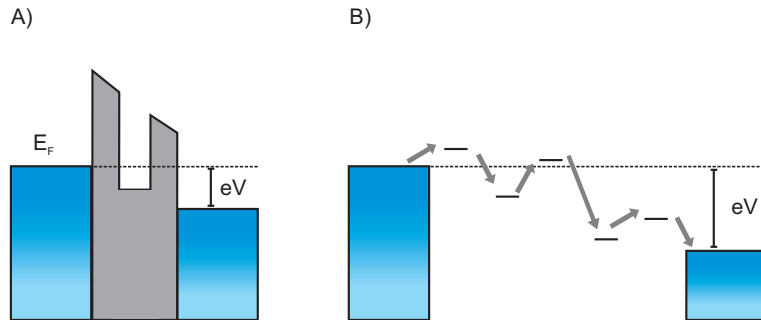


Abbildung 2.3: A) Schematische Darstellung der Zustände beim *resonanten Tunneln*. Ein zusätzliches Niveau in der Molekülbrücke ist durch zwei Potentialbarrieren getrennt. Fällt das Fermi-niveau durch Anlegen einer Spannung unterhalb des Molekülniveaus, kommt es zum *resonanten Tunneln*. B) Darstellung des *Elektronen-Hopping*. Existieren lokalisierte Zustände entlang einer Molekülkette, kann ein Elektron auch von Zustand zu Zustand tunneln.

sein, dass weder direktes noch resonantes Tunneln stattfindet. Sind geeignete Zustände entlang der Molekülkette vorhanden, kann der Transport in sog. *Electron-Hopping* übergehen [21]. Voraussetzung dafür sind lokalisierte Zustände entlang des Moleküls, sodass Elektronen von Zustand zu Zustand „hüpfen“ können (vgl. Abbildung 2.3 B). Dieser Mechanismus ist stark temperaturabhängig und genügt dem Zusammenhang

$$J \propto V e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}. \quad (2.9)$$

Der Einfluss der verschiedenen Effekte auf den Ladungstransport wurde umfangreich diskutiert [22, 4]. Auch existieren weitere theoretische Modelle, die versuchen die verschiedenen Effekte zu beschreiben [23]. Jedoch machen die vielen Parameter es schwierig Theorie und Experiment zu vereinen.

Der Ladungstransport in gesättigten Kohlenstoffketten wurde ausführlich untersucht und direktes Tunneln als dominanter Mechanismus identifiziert. Dies macht Alkanthiole zu geeigneten Modell-Molekülen, da der Ladungstransport durch Gl.2.3 hinreichend gut beschrieben wird.

2.1.2 Leitfähige Polymere

Leitfähige oder auch konjugierte Polymere (engl. *Conductive Polymer*, CP) sind eine Klasse von Polymeren, die eine ausgesprochen gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Entdeckt wurden sie 1971 von H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid und A. J. Heeger, die 2000 dafür

den Nobelpreis in Chemie erhalten haben [24].

Das Grundgerüst der konjugierten Polymere ist eine Kohlenstoffkette mit sich abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen (Polyacetylen). Dabei sind die C-Atome sp^2 hybridisiert und bilden kovalente σ -Bindungen mit ihren Nachbarn bzw. mit einem Wasserstoff. Das verbliebene p_z Orbital führt zu π -Bindungen, welche rein rechnerisch an jeder zweiten Bindungsstelle zu einer Doppelbindung führen. Da die Elektronen der π -Bindungen nur schwach gebunden sind und mesomerieren, lassen sich die Elektronen leicht entlang der Kette verschieben (Delokalisation). Dies ist die Grundlage der Leitfähigkeit der konjugierten Polymere. Im Festkörper eines konjugierten Polymers entsteht aus den Orbitalen eine Bänderstruktur. Die delokalisierten π -Bindungen führen zur Ausbildung eines Valenz- und eines Leitungsbands, was den Polymeren die Eigenschaften eines Halbleiters gibt.

Basierend auf dieser Struktur existiert eine große Zahl an CPs. Die Strukturformeln einer Auswahl an Polymeren ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Durch gezielte Oxidation oder Reduktion mit Sorbitol oder anderen Additiven lässt sich die Leitfähigkeit der Polymere beeinflussen. Dieser Prozess wird als chemisches Dotieren bezeichnet. Es lassen sich Leitfähigkeiten von wenigen μS bis mehreren hundert S einstellen. Dabei können leitfähige Polymere Eigenschaften eines p- sowie n-Halbleiters oder auch metallisches Verhalten haben.

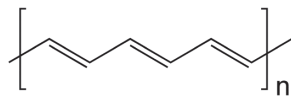
Neben den in Abbildung 2.4 gezeigten CPs wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer leitfähiger Polymere mit den unterschiedlichsten Eigenschaften entwickelt. Dabei ist die Untersuchung des Ladungstransports ein zentrales Thema. Eine Einführung in die Grundlagen der CPs wird von Skotheim et al. gegeben und eine Übersicht der aktuellen Entwicklung findet sich in der Arbeit von Salleo et al. [25, 26].

Zusätzlich zu den elektrischen Eigenschaften weisen leitfähige Polymere eine hohe mechanische Flexibilität auf und sind zudem auch kostengünstig im Vergleich zu metallischen Leitern. Dadurch sind sie ein Grundelement der organischen Elektronik, wo sie in Feldeffekttransistoren zum Einsatz kommen [27]. Weitere Anwendungen sind antistatische Beschichtungen, organische Leuchtdioden und Solarzellen [28, 29, 30]. Viele dieser Anwendungen sind weit entwickelt und teilweise bereits auf dem Markt vorhanden. Eine Übersicht zur Herstellung und Anwendung von leitfähigen Polymeren findet sich in der Arbeit von J. Jang [31]. Da CPs eine gute Biokompatibilität aufweisen, finden sie neuerdings auch immer mehr Nutzen in Biosensoren oder als Interface zum Ladungstransfer [32, 33, 34].

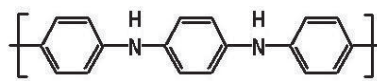
Ein allgemeines Problem der CPs ist die Stabilität an Luft und die Prozessierbarkeit. So lassen sich die meisten Monomere durch elektrochemische Abscheidung auf Elektrodenoberflächen polymerisieren. Für viele Anwendungen wird der Polymer durch Techniken wie Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung oder Aufspritzen direkt deponiert. Die Leitfähigkeit wird dabei stark von den Prozessparametern beeinflusst.

PEDOT:PSS

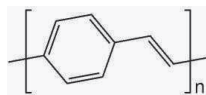
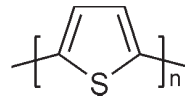
Ein häufig verwendetes leitfähiges Polymer ist Poly(3,4 ethylenedioxy-thiophene) chemisch dotiert mit Poly(Styrensulfonat)(PEDOT:PSS). PEDOT:PSS gehört zu den Polythiophenen und weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Diese lässt sich über den PSS Anteil einstellen und durch Zugabe von Dimethylsulfoxid weiter erhöhen. Neben der Leitfähigkeit sind die wichtigsten Eigenschaften die UV-Transparenz, thermische Stabilität und



Polyethin (PAC)



Polyanilin (PANI)

Poly(p-Phenylene-Vinylene)
(PPV)

Polythiophen (PT)

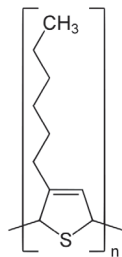
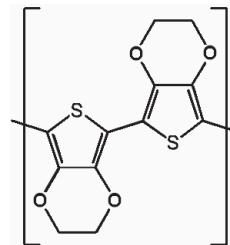
Poly(3-hexylthiophen)
(P3HT)Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
(PEDOT)

Abbildung 2.4: Strukturformeln ausgewählter leitfähiger Polymere.

leichte Prozessierbarkeit². PEDOT mit PSS ist als Dispersion in Wasser u.a. unter dem Produktamen *CLEVIOS* (ehm. *Baytron*) kommerziell erhältlich [36]. Das PSS stabili-

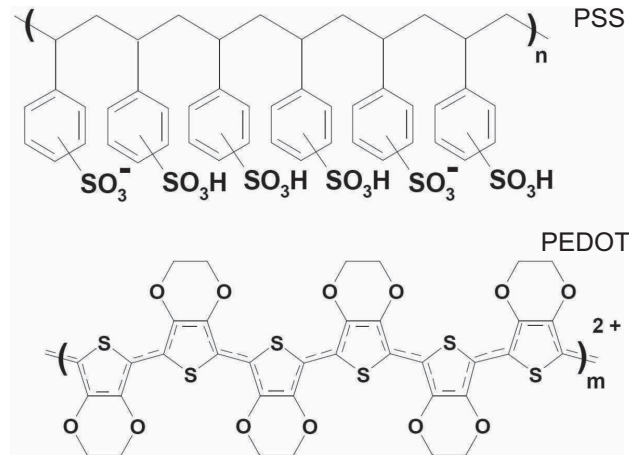


Abbildung 2.5: Strukturformeln von Poly(StyreneSulfonate) (PSS) und Poly (3,4 ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT). Die Leitfähigkeit von PEDOT wird durch Zugabe von PSS stark erhöht. Abbildung adaptiert aus Datenblatt von H.C. Starck [36].

siert durch die negativen Ladungen das Ethylenedioxy-thiophene. Des Weiteren formt der PEDOT:PSS-Komplex eine Mikrodispersion im Wasser, wodurch eine bläuliche Flüssigkeit entsteht. Aus der wässrigen PEDOT:PSS Dispersion lassen sich Dünnschichten, beispielsweise durch Rotationsbeschichtung mit anschließendem Ausheizen, herstellen. Dabei sind die PEDOT:PSS-Komplexe Oligomeren aus bis zu 20 Untereinheiten und bilden ein Partikelgel [35]. Dabei entstehen PEDOT reiche und leitfähige Regionen, die von PSS-reichen Hüllen umgeben sind. Diese Struktur des PEDOT:PSS bestimmt den Ladungstransport bei niedrigen Temperaturen (*variable-range-hopping*, (VRH) [37]) [38]. Bei Raumtemperatur bewegt sich die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS Filmen zwischen 1 und 600 S/cm , was als quasi-metallisch einzuordnen ist [39]. Generell sind PEDOT:PSS Dünnschichten sehr hygroskopisch [40]. Auch wenn PEDOT:PSS vergleichsweise stabil ist, so wird die Leitfähigkeit durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur beeinflusst [41].

2.2 Molekularelektronik

In der Molekularelektronik und der molekularen Bioelektronik steht die elektrische Funktion des (Bio-)Moleküls im Mittelpunkt. Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften und zur Herstellung von Schaltkreisen, basierend auf diesen Eigenschaften, existieren viele Ansätze. Hier liegt der Fokus auf dem grundlegenden Problem, eine molekulare Brücke

²Eine Übersicht zu Eigenschaften und Anwendungen von PEDOT:PSS wird von Kirchmeyer et al. gegeben [35].

zwischen zwei Elektroden herzustellen. Speziell geht es um die Kontaktierung einer selbstorganisierten Monolage von Molekülen. Im Folgenden werden die für diese Arbeit zentralen Konzepte vorgestellt.

2.2.1 Selbstorganisierende Monolagen

Der Begriff selbstorganisierende Monolage (engl. *Self Assembled Monolayer*, SAM) bezeichnet die spontane Selbstorganisation eines Stoffes zu einer geordneten Schicht auf einer Oberfläche [42, 43, 44]. Durch die Modifizierung einer Oberfläche mit einer Molekülschicht wird die Eigenschaft der Oberfläche verändert, während die Topographie erhalten bleibt. Die Bildung einer SAM ist unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Das Molekül wird dazu auf eine geeignete Oberfläche in flüssigem oder gasförmigen Zustand gebracht. Zum einen muss das Molekül bevorzugt an die Oberfläche binden können. Des Weiteren darf nach der Bindung keine Möglichkeit bestehen, dass weitere Moleküle an die bereits vorhandenen binden und ein 3D-Wachstum ermöglichen. Dadurch ist der Prozess selbstlimitierend, da maximal eine Molekülschicht an die Oberfläche adsorbieren kann.

Typischer Weise bestehen Moleküle, die zur Bildung einer SAM fähig sind, aus drei Untereinheiten: einer Kopfgruppe, einem Abstandhalter und einer Endgruppe. Während die Kopfgruppe die Bindung des Moleküls an die Oberfläche bewirkt, bestimmt die Endgruppe die Oberflächenenergie und das Bindungsverhalten der SAM. Der Abstandhalter ist für das Selbstorganisationsverhalten verantwortlich. Bei der Entstehung der Monolage liegen die gebundenen Moleküle zuerst ungeordnet auf der Oberfläche. Der Bindungsvorgang ist stark exotherm, wodurch eine vollständige Besetzung aller Adsorptionsplätze energetisch günstig wird. Um letzteres zu erreichen, wird von den Molekülen eine dichteste Packung angestrebt. Dies führt zur Ausbildung einer hoch geordneten Monolage (vgl. Abbildung 2.6 A)).

Thiole bilden auf Gold-Oberflächen eine sehr stabile Au-S-Bindung aus. Daher werden

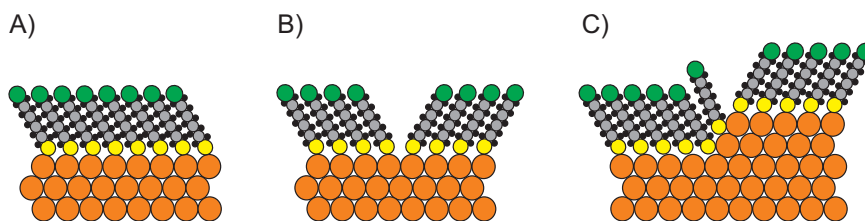


Abbildung 2.6: A) Schematische Darstellung einer idealen SAM auf einem Goldsubstrat. Defekte können an Domaingrenzen (B) oder durch die Topographie des Substrates (C) hervorgerufen werden.

häufig Thiole als Kopfgruppe mit einer Alkylkette als Abstandhalter verwendet, was die Bildung von Alkanthiol-SAMs erlaubt [45, 46]. Die Dicke einer SAM wird in erster Linie durch die Moleküllänge bestimmt. Jedoch wird die dichteste Packung oft unter einer Verkippung der Moleküle erreicht, wodurch die effektive SAM Höhe geringer als die Moleküllänge ausfällt.

Trotz der hohen Ordnung in einer SAM, kommt es zu Defekten in der Monolage. Sind

nicht genügend Moleküle vorhanden um die Oberfläche komplett zu bedecken, entstehen Störstellen. Jedoch können auch bei vollständiger Bedeckung Defekte auftreten. Mögliche Ursachen sind in Abbildung 2.6 B) und C) gezeigt. Die Moleküle richten sich parallel zu einander aus, haben jedoch durch die Verkippung eine ausgezeichnete Richtung. Ein Wechsel dieser Ausrichtung an den sog. Domaingrenzen führt zu einem Defekt in der SAM. Auch entsteht durch jede Abweichung der Topographie des Substrats von einer atomar glatten Oberfläche eine Unregelmäßigkeit in der Bedeckung. Zudem bilden kurzkettige Alkanthiole ($C < 6$) ungeordnete Monolagen.

2.2.2 Die Tropfenelektrode

Die erste Technik zur Bildung einer molekularen Brücke auf Basis von SAMs ist die Tropfenelektrode [7]. Bei dieser Technik wird eine SAM typischerweise auf einem Gold- oder Silbersubstrat formiert. Als zweite Elektrode dient ein bei Raumtemperatur flüssiges Metall. Quecksilber (Hg) ist hier das am häufigsten verwendete Material und kann über eine Kanüle als Tropfen auf der SAM abgesetzt werden. Das flüssige Hg ermöglicht einen konformalen Kontakt zu der Molekülschicht, ohne diese zu beschädigen. Da Hg sehr schnell Legierungen mit Gold oder Silber bildet, führen Defekte in der SAM sehr schnell zu Kurzschlüssen. Daher ist es bei Hg-Elektroden notwendig, das Substrat als auch die Tropfenelektrode mit einer SAM zu beschichten. Außerdem werden atomar glatte Substrate verwendet, um die Wahrscheinlichkeit eines Defekts zu verringern.

Zur quantitativen Auswertung der Messungen ist eine Bestimmung der Kontaktfläche von Tropfen und SAM notwendig. Die Kontaktfläche wird meist durch optische Verfahren ausgemessen. Auch wenn die Kontaktfläche exakt bestimmt wird, ist der Tropfenkontakt meist deutlich größer als typische Kontaktflächen in der Mikroelektronik.

Auf Grund der Doppel-SAM Anordnung und der Toxizität, hat Hg einige Nachteile. Eine Alternative ist ein Gallium-Indium Eutektikum (EGaIn), welches ebenfalls bei Raumtemperatur flüssig ist [47]. Die Austrittsarbeit von EGaIn liegt bei 4,1 - 4,2 eV und ist damit vergleichbar zu Hg (4,5 eV). An Luft bildet sich auf EGaIn eine 1 - 2 nm dünne Galliumoxidschicht [48]. Jedoch ist deren Leitfähigkeit mehrere Größenordnungen oberhalb von organischen Molekülen, weshalb der Einfluss der Oxidschicht in erster Näherung vernachlässigt werden kann.

Mit Hilfe von Tropfenelektroden wurde die Untersuchung des Ladungstransports durch SAMs ermöglicht [49, 48, 47, 50, 51]. Dennoch handelt es sich in jedem Fall um eine asymmetrische Brücke, was die Interpretation der Messungen erschwert. Auch ist eine Überführung in eine Anwendung schwierig, da sich ein flüssiger Kontakt kaum mit vorhandenen Techniken verbinden lässt.

2.2.3 Die Crossbar-Architektur

Ein Crossbar bezeichnet die Anordnung eines Feldes aus n parallelen Leiterbahnen senkrecht zu einem weiteren Feld mit m Leiterbahnen. Jede Leiterbahn eines Feldes kreuzt alle Leiterbahnen des anderen, wodurch $n \times m$ Kreuzungspunkte entstehen (s. Abb. 2.7 A)). Dabei kann jeder Kreuzungspunkt einzeln über die Leiterbahnen angesteuert werden. Crossbar-Strukturen wurden von den *Hewlett-Packard Laboratories* in der Arbeit von Heath et al. als moderne Architektur für Mikro- und Nanoschaltkreise vorgeschlagen [52].

Durch elektrisch bistabile Kreuzungspunkte lassen sich verschiedene Schaltungen mit einem Crossbar realisieren [53, 54]. So ist in einem 4 x 4 bit Crossbar beispielsweise das Ausführen der logischen AND-Operation möglich. Auch kann durch Skalierung der Leiterbahnen eine enorme Integrationsdichte in einem Crossbar-Feld erreicht werden [55]. Zudem ist ein Crossbar ein redundantes System, da es sich auch bei Ausfall einzelner Kreuzungspunkte reprogrammieren lässt. Dies ist insbesondere in der Molekularelektronik wichtig, da die Wahrscheinlichkeit für Defekte mit schrumpfenden Abmessungen stark zunimmt. Bei Ausfall eines Kreuzungspunktes kann das Crossbar neu programmiert und so ein Defekt kompensieren werden.

Ein prominentes Beispiel für die Anwendung der Crossbar-Struktur ist der Memristor [56]. Auch wurden molekulare Brücken in einem Crossbar-Schaltkreis realisiert [33], wobei jeder Kreuzungspunkt eine eigene Brücke bildet.

Um mit einem Crossbar Schaltungen zu entwickeln, muss funktionales Material in die

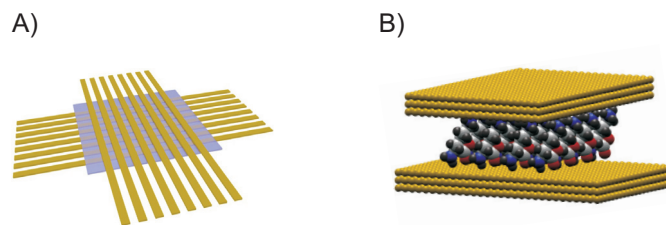


Abbildung 2.7: A) Illustration eines Crossbar-Feldes mit eingeschlossener Materialschicht.
B) Darstellung eines Kreuzungspunktes mit biologischen Molekülen.

Kreuzungspunkte integriert werden (vgl. Abbildung 2.7 B)). Organische und biologische Moleküle sind viel versprechende Systeme zur Realisierung von bistabilen Brücken [57, 58]. Jedoch bleibt die Integration funktionaler Moleküle eine technologische Herausforderung.

2.3 Lithographie Techniken und Untersuchungsmethoden

2.3.1 Konventionelle lithographische Verfahren

Die Möglichkeit Mikro- und Nanometer-Strukturen zuverlässig und effizient herzustellen ist Grundlage moderner integrierter Schaltkreise. Dabei ist die Photolithographie (PL) die konventionelle Methode zur Herstellung von Mikrometer-Strukturen. Die Auflösungsgrenze ist hier durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes bestimmt. Auch wenn die moderne Halbleiterindustrie durch EUV-Lithographie ³ Strukturen im *sub-100 nm* erreicht, liegt die klassische Grenze der PL bei $0,5 \mu m$.

Als Standardmethode zur Herstellung von Strukturen unterhalb dieser Grenze hat sich im Laborbetrieb die Elektronenstrahlolithographie (EBL) etabliert. Die einem beschleunigten Elektron nach De-Broglie zugewiesene Wellenlänge, ist deutlich kleiner als die eines

³Eine Übersicht zur EUV-Lithographie wird von Wu et al. gegeben [59]

Photons im sichtbaren Bereich. Dadurch liegt die Auflösungsgrenze dieses Verfahrens weit unter der Grenze der PL.

Im Folgenden werden die Kernpunkte der PL und der EBL dargestellt. Die Methoden werden hauptsächlich im Kontext zu den in dieser Arbeit verwendeten Prozessen betrachtet. Eine detaillierte Übersicht findet sich in *Microlithography, Micromachining, and Microfabrication: Volume 1: Microlithography* von Rai-Choudhury, Kapitel 1-3 [60].

Photolithographie

In der PL wird ein Photolack auf ein Substrat aufgebracht. Durch eine strukturierte Belichtung des Lackes wird die chemische Struktur lokal verändert. Anschließend werden bei der Entwicklung des Lacks in flüssigem Entwickler gezielt Bereiche entfernt.

Zur strukturierten Belichtung wird eine transparente Maske benötigt (z.B. ein Quarzsubstrat). Auf dieser Maske sind die Strukturen in Form von lichtundurchlässigen Bereichen vorhanden. Bei der Belichtung unterscheidet man nun zwischen einem Positiv- und einem Negativ-Prozess. Beim Positiv-Prozess wird die Quervernetzung des Lackes in den belichteten Bereichen zerstört. Dadurch lassen sich diese Bereiche bei der Entwicklung ablösen. In einem Negativ-Prozess wird ein anderer Lack verwendet, bei welchem durch Belichtung eine Quervernetzung entsteht und bei der Entwicklung nur die unbelichteten Bereiche abgelöst werden. Dadurch entsteht eine negative Struktur im Vergleich zum Positiv-Prozess. Beide Prozesse sind in Abbildung 2.8 gegenübergestellt.

Durch ein Ätzverfahren der Wahl ist es anschließend möglich, die erstellten Strukturen in die darunter liegende Schicht zu übertragen. Als Alternative gibt es die Möglichkeit, auf den strukturierten Photolack eine Metallschicht aufzudampfen. Danach wird mit einem geeigneten Lösungsmittel der Photolack und das darauf befindliche Metall abgelöst (engl. *Lift-off*). Der *Lift-off* Prozess wird vorzugsweise im Anschluss an einen Negativ-Prozess ausgeführt, da bei diesem die Kanten der Lackstrukturen einen günstigeren Winkel aufweisen.

Der Vorteil der PL liegt in der parallelen Ausführung. Als Nachteil ist die limitierte Auflösung zu nennen, welche nur mit großem technischen Aufwand überwunden werden kann.

Elektronenstrahlolithographie

Die Elektronenstrahlolithographie (EBL) ist eine Methode zur Strukturierung von Oberflächen mit Strukturgrößen bis in den Nanobereich hinein. Dabei wird eine Struktur durch einen Elektronenstrahl in einen geeigneten Lack geschrieben. Ähnlich wie bei der PL wird dieser durch den Schreibprozess so verändert, dass sich die Löslichkeit in Entwicklerflüssigkeit lokal erhöht oder verringert. Der generelle Aufbau einer EBL-Anlage entspricht im Wesentlichen einem Rasterelektronenmikroskop. Eine Elektronenquelle dient zur Erzeugung eines Elektronenstrahls, welcher durch Magnete und Spulen geformt und ausgelenkt wird. Während des Schreibens wird der Strahl über die Probe gefahren und an Positionen entsprechend einer vorgegebenen Struktur ausgeblendet.

Die De-Broglie-Wellenlänge der mit bis zu 100 kV beschleunigten Elektronen liegt unterhalb von 1 nm. Damit ist die Auflösungsgrenze der EBL nicht durch die Wellenlänge bestimmt, sondern hängt davon ab, wie stark sich der Elektronenstrahl fokussieren lässt. Der Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt somit die Auflösungsgrenze und liegt typischerweise bei wenigen Nanometern. Jedoch hat das Strahlprofil eines Elektronenstrahls

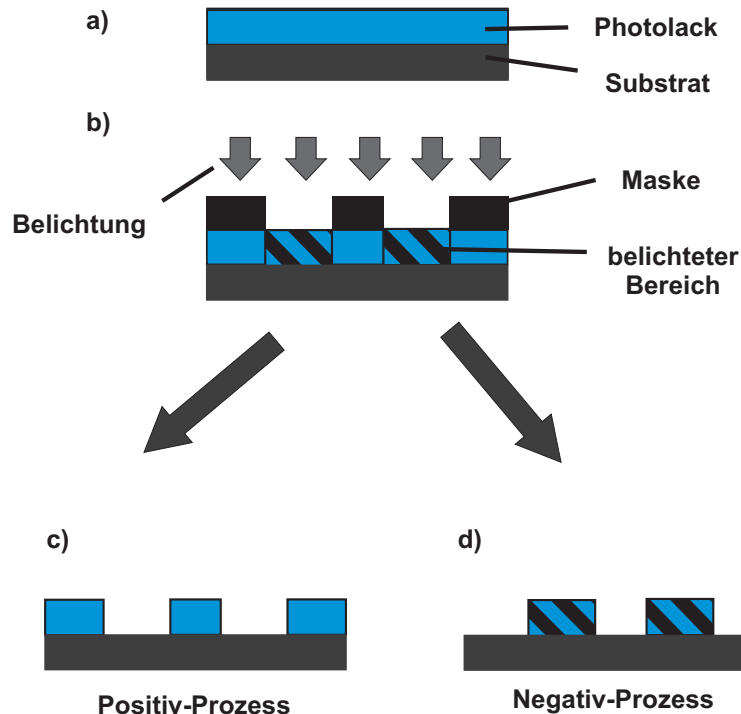


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines PL Prozesses. Das Substrat wird mit einem Photolack beschichtet a). Anschließend wird dieser durch eine Maske belichtet b). Bei der Entwicklung werden je nach Prozessart (positiv oder negativ) die belichteten c) oder unbelichteten d) Bereiche entfernt.

keine scharfen Kanten, sondern die Form einer Glockenkurve. Das Material erfährt lokal eine Elektronenintensität entsprechend des Strahlprofils. Zusätzlich wird ein Teil der Elektronen im Material gestreut, was zu einer weiteren Belichtung führt (vgl. Abb. 2.9). Dadurch wird an die Strukturen angrenzendes Material mit geringerer Intensität belichtet. Gerade bei kleinen und eng aneinander liegenden Strukturen summiert sich dieser Effekt auf und führt zu einer Verbreiterung des ursprünglichen Musters. Dies wird als *Proximity*-Effekt bezeichnet. Durch lokale Anpassung der Elektronendosis ist es möglich, diesen Effekt zu verringern. Jedoch kann die Anpassung je nach Struktur sehr komplex sein und muss durch Simulationen berechnet werden.

Der Vorteil der EBL ist, dass sich beliebige Muster mit einer hohen Auflösung und Genauigkeit erstellen lassen. Die serielle Natur des Schreibprozesses macht die EBL jedoch langsam und somit unattraktiv für die Massenproduktion. Des Weiteren ist der apparative Aufwand vergleichsweise groß. Zu guter Letzt ist eine Voraussetzung für Strukturierung einer Probe mit EBL, dass die Probe im Vakuum beständig und elektrisch leitfähig ist. Auf Grund der genannten Vor- und Nachteile wird die EBL hauptsächlich zur Herstellung

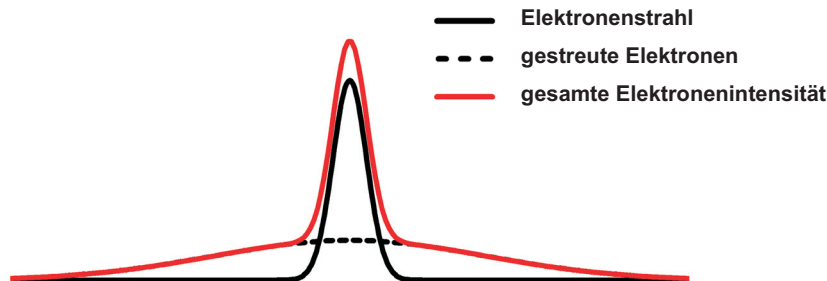


Abbildung 2.9: Elektronenintensität bei der EBL. Die Gesamtintensität, welche der Lack beim Schreibprozess erfährt, wird durch die rote Kurve dargestellt. Sie setzt sich aus dem Strahlprofil des Elektronenstrahls (schwarze, durchgehende Kurve) und der Streuintensität (schwarze, gestrichelte Kurve) zusammen.

von Prototypen und Master-Strukturen verwendet.

2.3.2 Nanoimprint Lithographie

Die Idee, ein Muster mit Hilfe eines Stempels in ein Material abzuformen, ist so einfach wie sie alt ist. Daher ist es nicht verwunderlich, dass ein japanisches Patent bereits 1977 unter dem Namen *Molded Mask Lithography*, ein lithographisches Verfahren basierend auf eben jenem Prinzip, beschreibt [61, 62]. Jedoch wurde dem Patent zu der Zeit nicht viel Beachtung geschenkt. Erst in den neunziger Jahren wurde diese Methode von Chou et al. wieder erfunden und unter dem Namen Nanoimprintlithography (NIL) populär [63, 64, 65]. Schon die ersten Veröffentlichungen konnten Strukturen im sub-25 nm Bereich vorweisen. Inzwischen gilt NIL als vielversprechendes lithographisches Verfahren zur Herstellung von Strukturen im Nanobereich und wird seit 2003 in der *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) geführt. Da es sich um einen parallelen Prozess handelt, hat die NIL das Potential hohe Durchsatzraten zu erreichen [66, 67] und dadurch kosteneffizient zu sein. Als grundsätzlichen Problem wird jedoch angesehen, dass es sich um eine Kontaktmethode handelt, wodurch eine erhöhte Anfälligkeit für Defekte durch Partikel gegeben ist. Eine Übersicht der Entwicklung geben Guo et al. [68].

Da NIL in vielen Forschungsbereichen genutzt wird, haben sich eine Reihe Abwandlungen entwickelt. Eine Übersicht, der verschiedenen Varianten, findet sich in [69]. Allerdings kann grundsätzlich zwischen thermischer NIL (T-NIL) und UV-NIL unterschieden werden.

Der Imprint-Prozess

Chou et al. beschrieben schon 1995 einen Prozess, der etwas später als thermische NIL (T-NIL) spezifiziert wurde [63]. Hierbei trägt ein Stempel, der sogenannte *Mold*, ein Negativ eines gewünschten Musters als Relief. Das Zielmaterial, in welches das Muster übertragen werden soll, ist ein Thermoplast. Dieser wird bei Raumtemperatur mit dem Mold in Kon-

takt gebracht. Durch Erhitzen von Substrat und Mold über die Glasübergangstemperatur des Thermoplasts wird dieser verformbar. Die Erhebungen des Molds verdrängen das fast flüssige Material und Cavitäten werden gefüllt. Wenn Thermoplast und Mold abkühlen, erstarrt das Material in der vorgegebenen Form. Sobald Mold und Material getrennt sind, ist der Abformungsprozess (der sogn. *Imprint*) vollendet.

Parallel zum T-NIL wurde die UV-NIL entwickelt [70]. Im Unterschied zur T-NIL wird der Mold hier nicht in einen Thermoplast abgeformt, sondern in einen flüssigen Lack gepresst. Durch Belichtung mit UV-Licht quervernetzt der Lack. Dadurch ist ein Erhitzen nicht notwendig. Jedoch ist hier die Transparenz für UV-Licht eine notwendige Voraussetzung für den UV-NIL Prozess. In Abbildung 2.10 sind die Prozessschritte der T-NIL und UV-NIL schematisch dargestellt.

In beiden Varianten kommt es zum Verbleiben einer Restschicht (sogn. *residual layer*) des Zielmaterials. Auch bei hohem Druck kann der Mold meist nicht bis auf das Substrat gepresst werden. Es verbleibt eine dünne Restschicht des Lacks (vgl. Abbildung 2.11). Die Höhe dieser Schicht hängt von der anfänglichen Schichtdicke des Lacks und von den Strukturen im Mold ab. Die Lackdicke ist quasi der Ausgangswert. Beim Imprint fließt der Lack in die Kavitäten des Molds. Dabei werden die Wände zuerst durch Kapillarkräfte benetzt und anschließend das Volumen gefüllt [71]. Das von den Kavitäten aufgenommene Lackvolumen verringert die Schichtdicke. Bei großen Volumina und hoher Viskosität des Lacks kann es zu einer inhomogenen Restschicht kommen. Insbesondere in der Nähe von großen Strukturen fällt die Restschicht lokal dünner aus. Diesem Effekt kann durch eine verlängerte Prozesszeit und durch geeignete Wahl der Strukturen entgegen gewirkt werden. Die Restschicht ist eine typische Eigenschaft der NIL und wird aus praktischen Gründen in Kauf genommen, da sich so leichter eine homogene Lackschicht nach dem Imprint-Prozess beibehalten lässt.

Falls die NIL Strukturen durch ein Ätzverfahren (vgl. Kapitel 2.3.3, S. 23) in die darunterliegende Schicht übertragen werden sollen, wird ein zusätzlicher Ätzschritt notwendig, um die Restschicht zu entfernen. Es existieren Ansätze, das Verbleiben der Restschicht zu vermeiden [72, 73]. Jedoch wird dadurch die Auflösung verschlechtert.

Der Stempel

Allen Varianten der NIL ist gemein, dass ein Mold zur Abformung benötigt wird. Zur Herstellung eines Molds kann ein beliebiges lithographisches Verfahren genutzt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit erstellen Molds, war die EBL das Verfahren der Wahl. Ein beliebiges Muster kann dadurch einmalig in einen Mold geschrieben und anschließend durch NIL beliebig oft reproduziert werden. Es soll jedoch erwähnt werden, dass eine Vielzahl von Techniken zur Herstellung von Molds existieren und es insbesondere zur Herstellung von periodischen Strukturen eindrucksvolle und kreative Lösungen gibt [74, 75, 76].

Als Standardmaterial für T-NIL hat sich Silizium etabliert, da dessen Prozessierung aus der Halbleitertechnik weit entwickelt ist. Für UV-NIL ist Quarz das am häufigsten verwendete Moldmaterial. Jedoch werden in jüngster Zeit auch weiche Materialien als Mold verwendet [77]. Molds aus harten Materialien weisen eine hohe Stabilität auf und erlauben eine sehr häufige Wiederverwendung eines Molds.

Um zu gewährleisten, dass ein Mold aus einem so steifen Material wie Silizium oder Quarz über die komplette Fläche eines Wafers homogen aufliegt, bedarf es etwas technischen Aufwands. Grundsätzlich kann NIL in Kontaktbelichtungsanlagen der PL durchgeführt

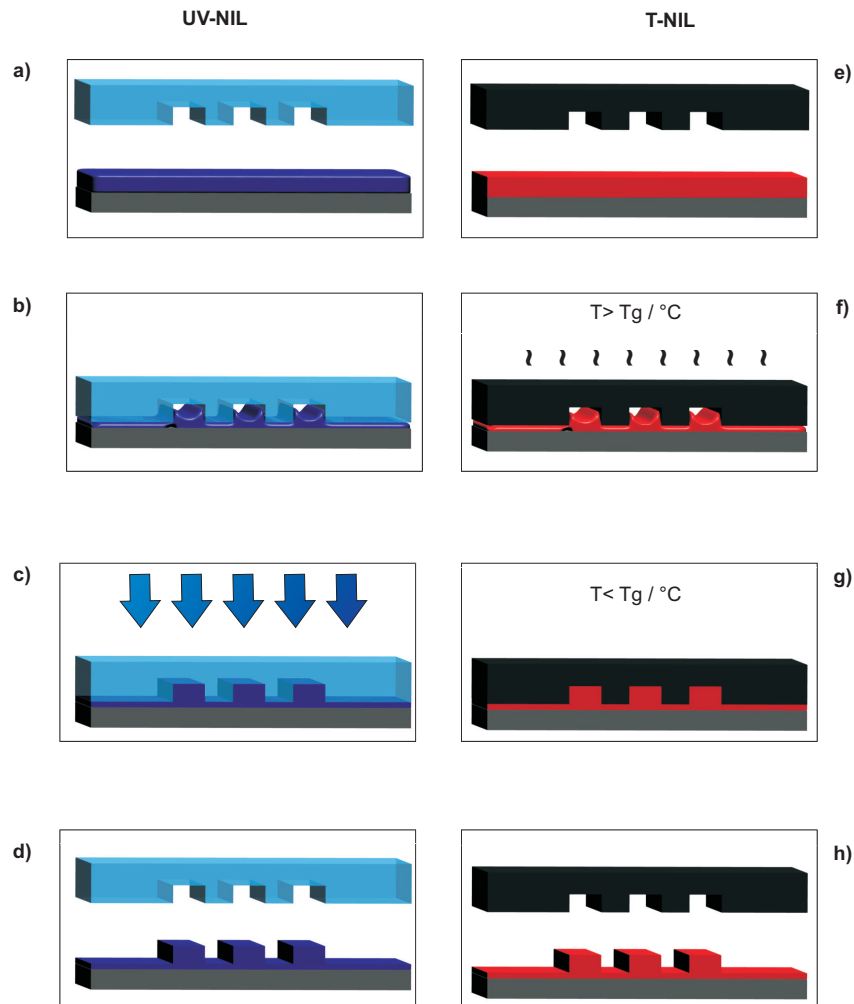


Abbildung 2.10: Schema der UV-NIL (a-d) und der T-NIL (e-g). a) der flüssige UV-NIL Lack wird auf ein Substrat aufgebracht. b) Der Mold wird in den flüssigen Lack gedrückt. c) Durch UV-Belichtung wird der Lack polymerisiert. d) Nach Ablösen des Molds verbleiben die Strukturen im Lack. e) Bei der T-NIL wird ein Thermoplast aufgebracht. f) Der Mold wird in Kontakt mit dem Thermoplast gebracht. g) Durch Erhitzen über die Glasübergangstemperatur wird der Lack verformbar. h) Nach Abkühlen und Ablösen des Molds verbleiben die Strukturen im Material. Das Einfließen des Lacks in den Mold ist in Abb.2.11 dargestellt.

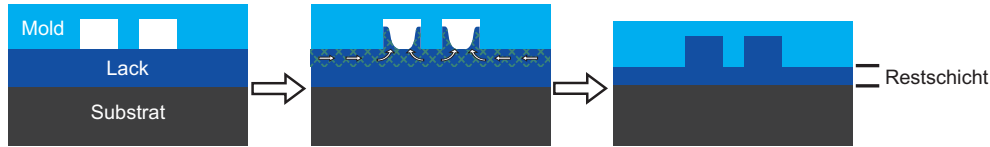


Abbildung 2.11: Die Restschicht (*residual layer*) beim NIL Prozess. Der Mold kann nicht bis auf das Substrat gedrückt werden. Dadurch ist die Restschicht unvermeidbar.

werden. Um das erwähnte Problem zu lösen, wurde eine Methode entwickelt, bei der Mold und Substrat durch Luftdruck gleichmäßig aneinander gepresst werden. Zur technischen Realisierung vgl. Gerätebeschreibung in Kapitel 3, S.31.

Die Antihafbeschichtung

Ein besonders kritischer Schritt in der NIL ist das Ablösen des Molds vom Substrat nach dem Imprint. Bei starker Adhäsion von Mold und Lack besteht die Möglichkeit, dass Strukturen abgerissen oder durch Scherkräfte deformiert werden. Die Haftung vom Mold wird durch die freie Oberflächenenergie bestimmt. Bei der T-NIL ist auch die Temperatur ein entscheidender Faktor [78, 79].

Um das Ablösen zu erleichtern, wird der Mold üblicherweise mit einer Antihafbeschichtung versehen [80]. Für SiO_2 -Oberflächen hat sich die Beschichtung mit einem Perfluorsilan (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan, FOTCS) bewährt [67]. In Abbildung 2.12 ist die Reaktion von FOTCS mit SiO_2 schematisch dargestellt. An der SiO_2 -Oberfläche

R: fluorinierte Alkylkette

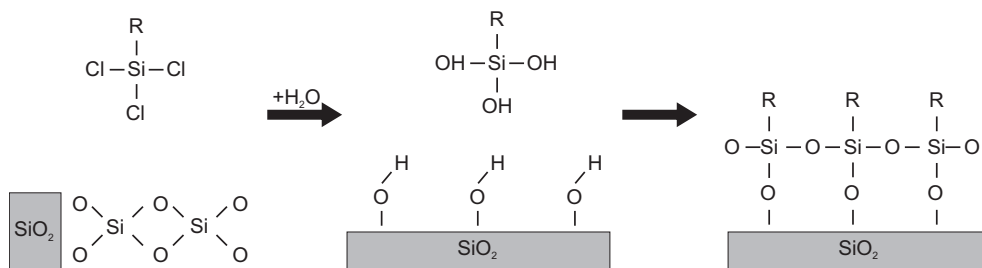


Abbildung 2.12: Silanreaktion auf einer SiO_2 Oberfläche. Die SiO_2 Oberfläche wird durch Behandlung mit Sauerstoffplasma aktiviert. Durch Verbrauch von H_2O werden endständige OH-Gruppen generiert. Die Chloratome des Silans werden ebenfalls unter Verbrauch von H_2O durch OH-Gruppen substituiert. Unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen lagern die Silanmoleküle zuerst an die SiO_2 -Oberfläche an und binden anschließend kovalent, wobei HCl frei wird.

werden durch Behandlung in einem Sauerstoffplasma endständige $\text{Si} - \text{OH}^-$ Gruppen

generiert (sog. Aktivierung der Oberfläche). Nach der Plasmaaktivierung entsteht bei Aussetzen an Luft ein Wasserfilm. Dieser liefert die für die Reaktion benötigte Menge H_2O . Unter Verbrauch von H_2O und Entstehung von HCl werden die Cl -Atome der Silangruppe durch Sauerstoffe ersetzt. Nun binden die Si -Atome des Silans kovalent an die SiO_2 Oberfläche. Durch einen Selbstorganisationsprozess entsteht durch diese Reaktion eine geordnete Monolage (engl. *self assembled monolayer*, SAM) von FOTCS Molekülen auf der SiO_2 -Oberfläche. Die SAM reduziert die freie Oberflächenenergie, welche sich über den Kontaktwinkel eines Wassertropfens bestimmen lässt. Dieser ist bei unbehandelten SiO_2 Oberflächen $< 30^\circ$ und kann durch eine optimale Beschichtung auf 110° erhöht werden, was in der Praxis jedoch selten erreicht wird.

Zur Herstellung von hochwertigen FOTCS SAMs hat sich die Abscheidung aus der Gasphase bewährt. Dabei wird das flüssige Silan bei Unterdruck verdampft und die SiO_2 Probe der entstandenen Atmosphäre ausgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde dies als Standardverfahren in einem Excikikator in einer Glovebox unter definierter Argonatmosphäre durchgeführt. Der damit erreichte Kontaktwinkel liegt bei ca. 90° . In Einzelfällen wurde die Silanisierung in einem selbst gebautem Apparat durchgeführt [81]. Durch zusätzliche Aktivierungs- und Heizschritte in mehreren Zyklen kann ein Kontaktwinkel über 100° erreicht werden.

Antihafbeschichtungen aus fluorinierten Silanen sind über viele Abformungen hinweg unveränderlich und bis $500^\circ C$ stabil [82, 83]. Daher ist eine Beschichtung des Molds im Idealfall nur ein einziges Mal notwendig.

2.3.3 Ätzprozesse

Ein Ätzprozess dient zur gezielten Entfernung von Schichten einer Probe und kann im weiteren Sinne auch als lithographisches Verfahren angesehen werden. In Kombination mit einer Ätzmaske können dadurch Strukturen in eine unter der Maske befindlichen Schicht übertragen werden. Grundsätzlich wird zwischen nasschemischen Prozessen und sog. Trockenätzverfahren unterschieden. Zu letzterem gehören das reaktive Ionenätzen (engl. *Reactive Ion Etching*, RIE) und das reaktive Ionenstrahlätzen (engl. *Reactive Ion Beam Etching*, RIBE). Diese beiden Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und sollen im Folgenden dargestellt werden.

In Abbildung 2.13 ist das chemische Trockenätzen schematisch dargestellt. Sowohl beim reaktiven Ionenätzen als auch beim reaktiven Ionenstrahlätzen befindet sich die Probe in einer Vakuumkammer. Ein Ätzgas wird in die Kammer geleitet und durch ein äußeres elektrisches Feld ionisiert. Übliche Ätzgase sind O_2 , Ar , CF_4 , CHF_3 , Cl_2 oder SF_6 . Je nach Gassorte findet eine bestimmte chemische Reaktion an der Oberfläche der Probe statt (Ausnahme Ar). Insofern das Ion mit dem Material an der Oberfläche eine Reaktion eingehen kann und das Produkt leicht flüchtig ist, wird Material abgetragen und durch die Vakuumanlage abtransportiert. Dieser Vorgang hat erstmal keine ausgezeichnete Richtung und ist somit isotrop. Durch die chemische Reaktion entsteht eine Selektivität des Ätzgases gegenüber bestimmten Materialien. Ein Material, welches inert gegenüber einem bestimmten Ätzgas ist, kann somit als Maske zum Übertragen von Strukturen dienen. Zusätzlich zu der reaktiven Komponente beim Ätzprozess, gibt es einen physikalischen Anteil. Durch ein weiteres elektrisches Feld werden die Ionen in der Ätzkammer in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt. An der Oberfläche kommt es zu Stoßprozessen und Atome werden

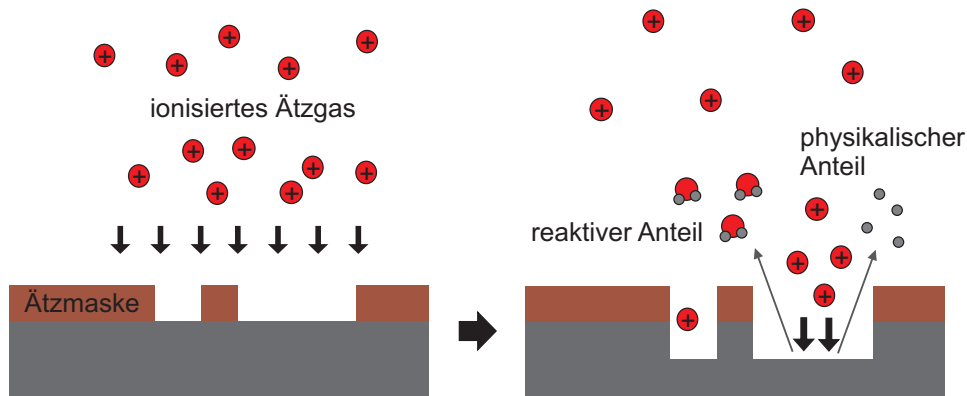


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Trockenätzverfahrens. Das Ätzgas wird durch ein elektrisches Wechselfeld ionisiert und entgegen der Probenoberfläche beschleunigt. Der Materialabtrag setzt sich aus einer chemischen und einer physikalischen Komponente zusammen.

ausgelöst. Es kommt zu einem gerichteten Materialabtrag senkrecht zur Probenoberfläche (sog. *sputtern*).

Somit gibt es in jedem Fall eine selektive Ätzkomponente und eine *Sputter*-Komponente. Während ein Material gegenüber dem reaktiven Anteil inert sein kann, wird es in jedem Fall durch den physikalischen Abtrag angegriffen. Jedoch kann die Abtragsrate von letzterem bei bestimmten Materialien sehr gering sein. Eine Ausnahme bildet *Ar*. Dessen Ionen führen zu keiner chemischen Reaktion, wodurch es nur zu physikalischem Abtrag kommt. Der Unterschied von RIE und RIBE liegt in der Beschleunigung der Ionen. Während bei RIE die Ionen durch moderate Spannungen beschleunigt werden, kommt es bei der RIBE zu einem echten Ionenstrahl. Die Ionen sind deutlich energiereicher, wodurch die Ätzeigenschaften (Ätzraten, Nebenprodukte) verändert werden. Sowohl beim RIE als auch beim RIBE sind als Ätzparameter der Gasdruck, die Spannung, die Leistung und die Ätzzeit zu nennen. Des Weiteren können die Ätzeigenschaften durch Kühlung und Neigung des Probenhalters beeinflusst werden.

Der Vorteil des Trockenätzens ist die Parallelität und damit verbunden die Geschwindigkeit. Zusätzlich können beim RIE und RIBE hohe Selektivitäten durch geeignete Wahl des Materials erreicht werden. Als Nachteil dieser Verfahren gilt Redeposition des abgetragenen Materials. Unerwünschte Nebenprodukte der Reaktion können auf der Oberfläche der Probe redeponieren und diese passivieren. Dies kann zu einer erheblichen Beeinträchtigung von weiteren Prozessschritten oder der Funktionsfähigkeit der Strukturen führen.

2.3.4 Weiche Lithographie

Konventionelle lithographische Techniken sind die Grundlage der Mikro- und Nanotechnologie. Diese erlauben die Strukturierung von Halbleitern und Metallen auf planaren Substraten. Durch Miniaturisierung und Parallelisierung konnte die Leistungsfähigkeit und die Kosteneffizienz in den letzten Jahren drastisch gesteigert werden. Auch existieren alternative Methoden wie Nanoimprint Lithographie, welche die Auflösungsgrenze weiter verringern. Jedoch haben all diese Techniken gemeinsam, dass es sich um *Top-Down* Prozesse handelt und sie mit einem nicht unerheblichem technischen Aufwand verbunden sind. Dies macht es schwierig, solche Methoden an spezielle Umstände wie unebene oder flexible Substrate anzupassen. Des Weiteren sind die Proben bei der Prozessierung extremen Bedingungen ausgesetzt. Dazu gehören u.a. niedriger Druck (Vakuum), hohe Temperaturen (z.B. beim Aufdampfen von Schichten) oder das Aussetzen starker Säuren, Basen oder organischer Lösungsmittel. Auch ist eine Integration von biologischen Komponenten (Proteine, Peptide, DNA) nicht möglich, da diese während der Fabrikation denaturieren würden.

Eine Alternative Gruppe von Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen wird unter dem Begriff weiche Lithographie (engl. *Soft Lithography*, SL) zusammengefasst. Diese sind im Allgemeinen kostengünstig, da parallel, und erlauben eine zwei- und teilweise auch dreidimensionale Strukturierung von Oberflächen. Eine Übersicht der SL wird von Xia et al. gegeben und die Entwicklung der letzten Jahre von Rogers et al. skizziert [84, 85].

Eine der ersten Techniken der SL ist das *micro Contact Printing* (μ CP). Dabei werden Moleküle auf einem weichen Stempel aus einer Lösung heraus immobilisiert. Dadurch ist es möglich, selbstorganisierte Monolagen (engl. *self assembled monolayer*, SAM) in strukturierter Form auf eine Oberfläche aufzubringen [86].

Daraus hat sich das strukturierte Übertragen von Material durch einen weichen Stempel mittels Drucktechnik als Grundprinzip der SL entwickelt. Dabei werden weiche Materialien, oft Polymere oder Elastomere, zur Herstellung von Stempeln verwendet. In den meisten Fällen trägt der Stempel ein Reliefmuster, welches durch Abformung oder durch einen Abguss von einem Master erstellt wird. Anschließend wird der Stempel, je nach Bedarf, mit Molekülen, einem Polymer oder einem anderen Material beschichtet. Durch Kontakt mit einer Oberfläche wird ein Muster gedruckt. Der weiche Stempel ermöglicht die Strukturierung von unebenen Oberflächen und passt sich über große Flächen der Topographie des Substrates an. Die Auflösungsgrenze ist dabei durch den Master vorgegeben, welcher mit konventionellen Verfahren hergestellt wird. Daher ist das Erstellen von Strukturen im sub-100nm-Bereich möglich. Problematisch sind weiche Stempel bei hohen Aspektverhältnissen oder großem Abstand der einzelnen Strukturen. Während zu hohe Strukturen kollabieren können (sogn. *Pairing*), besteht bei großen Abständen die Gefahr, dass der Stempel durchhängt und damit in zusätzlichen Bereichen ein Übertrag stattfindet (sogn. *Sagging*) [87].

Drucken von Metallfilmen

Eine weitere Variante der SL ist das Drucken von Metallen. Von Loo et al wurde 2003 das sog. *nano Transfer Printing* (nTP) gezeigt [88]. Dabei wird ein strukturierter Metallfilm von einem weichen Stempel auf eine Oberfläche gedruckt. Damit ist es ermöglicht, Metallstrukturen auf Monolagen organischer Moleküle zu drucken, ohne dass Filamente in der

Molekülschicht entstehen. Beim herkömmlichen Aufdampfen einer Metallschicht auf eine Monolage organischer Moleküle, ist die kinetische Energie der Metallatome so groß, dass es zur Ausbildung von Filamenten in der Monolage kommt [89, 90]. Beim Drucken des Metallfilms hingegen bleibt die SAM unversehrt (vgl. Abbildung 2.14). Da die Filamentbildung

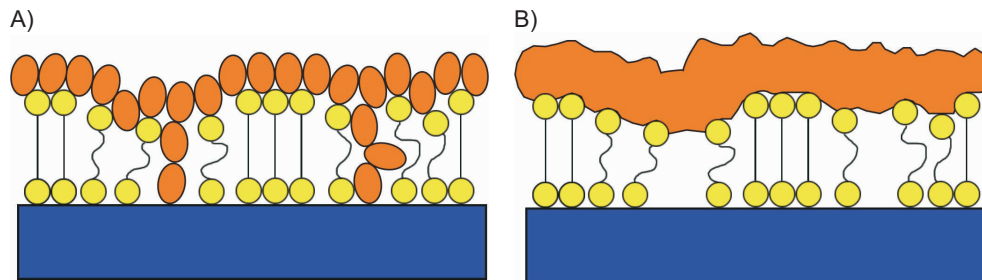


Abbildung 2.14: A) Darstellung einer aufgedampften Metallschicht auf einer SAM. Durch die hohe kinetische Energie beim Depositionsprozess entstehen Filamente. B) Beim Drucken einer Metallschicht findet keine Filamentbildung statt.

insbesondere bei der Herstellung von elektrischen Schaltungen die Funktion der Schaltung verschlechtert oder ggf. komplett zerstört, ist das Drucken von Metallfilmen von großer Bedeutung in der Molekularelektronik. Daher wurden eine Reihe weiterer Drucktechniken entwickelt, von denen im Folgenden drei exemplarisch beschrieben werden.

Prinzipiell gibt es zwei entscheidende Probleme, welche ein Druckverfahren überwinden muss. Das ist die Strukturierung des Metallfilms und der Transfer des Metalls auf der Zieloberfläche. In der von Loo et al. vorgestellten Arbeit wird der Metallfilm auf einen strukturierten PDMS Stempel aufgedampft. Beim Drucken führt eine kovalente Bindung des Metallfilms an die SAM zu einer starken Adhäsion wodurch der Metallfilm stärker am Substrat adhärirt als am Stempel und transferiert wird. Für diesen Prozess ist eine spezifische chemische Reaktion zwingend notwendig. Andere Ansätze versuchen eine allgemeingültigere Lösung zu entwickeln. Beim *Shuttle Transfer Printing* (STP) wird der Metallfilm separat strukturiert und durch einen unstrukturierten Stempel aufgenommen und auf der Zieloberfläche abgesetzt [91]. Dieses Verfahren setzt einen Adhäsionsgradienten in dem Sinne voraus, dass die Haftung der Metallschicht am Ursprungssubstrat sehr gering sein muss und zum Stempel und schließlich zur Zieloberfläche hin ansteigt. Auch wenn dieses Verfahren unabhängig von einer spezifischen chemischen Reaktion ist, spielt die Beschaffenheit des Zielsubstrates eine große Rolle. Mehr Unabhängigkeit wird durch einen *polymer assisted lift-off* (PALO) Prozess erreicht [92]. Hierbei wird die Metallstruktur durch das Auflösen einer Opferschicht vom Ursprungssubstrat abgelöst. Um den Transfer zu vollziehen werden die Strukturen vor dem Ablösen teilweise verkapselt. Dies führt zu einem stabilen Transfer, erschwert jedoch die Integration des Prozesses in weiterführende Anwendungen. Während das *nTP* den besten Kontakt zwischen Metallschicht und SAM erzeugt, weist ein PALO Prozess die größte Unabhängigkeit vom Substrat auf. Das STP kann als Mittelweg gesehen werden. Es existiert eine große Zahl an Modifikationen bzw. parallel entwickelten Verfahren, welche auf ähnliche Techniken zurückgreifen [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]. Jedoch konnte

sich noch keine Methode als universell einsetzbar etablieren.

2.3.5 Charakterisierungsmethoden

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung von Mikro- und Nanostrukturen. Zur Abbildung werden Elektronen mit kinetischer Energie bis zu 20 keV verwendet. Deren Wellenlänge liegt nach De-Broglie bei wenigen Nanometern und erlaubt Aufnahmen mit hoher Auflösung. Die Rasterelektronenmikroskopie umfasst viele verschiedene physikalische und technische Aspekte, welche einen eigenen Forschungsbereich bilden. An dieser Stelle soll eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. Für eine ausführliche Einführung wird auf einschlägige Literatur verwiesen (z.B. [100]).

In einer Elektronenkanone (*electron gun*) werden Elektronen in einer Quelle erzeugt (z.B. Wolfram Glühkathode) und beschleunigt. Durch elektronenoptische Systeme werden die Elektronen zu einem Strahl gebündelt, welcher durch Magnete ausgelenkt und über die Probenoberfläche gefahren wird. Diese Primärelektronen dringen dabei bis zu einer Tiefe von mehreren μm in das Material ein. Es kommt zu Stoßprozessen in der Elektronenhülle der Atome und zu Streuprozessen an den Atomrümpfen. Dadurch werden verschiedene detektierbare Signale erzeugt. Die Stoßprozesse mit den äußeren Elektronen der Elektronenhülle führen zur Erzeugung sog. Sekundärelektronen (SE). Diese haben eine geringe Energie ($< 50\text{ eV}$), sodass nur SE aus einer Tiefe von wenigen Nanometern das Material wieder verlassen und detektiert werden können. Stoßprozesse mit Elektronen in niedrigeren Schalen führen zu angeregten Zuständen. Unter Emission von Charakteristischer Röntgenstrahlung (CX) gehen diese wieder in den Grundzustand zurück. Ebenfalls kann der Übergang in den Grundzustand strahlungsfrei unter Emission eines Auger-Elektrons (AE) geschehen. Die CX hat einen deutlich geringeren Wirkungsquerschnitt und kann daher auch noch aus Tiefen bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ das Material verlassen. Die AE hingegen haben Energien zwischen 50 eV und 2 keV , wodurch sie wie die SE nur aus wenigen Nanometer Tiefe noch detektiert werden können. Neben den Stoßprozessen kommt es auch zur Streuung an den Atomrümpfen. Die Primärelektronen werden durch die positiv geladenen Atomkerne abgelenkt und diffus im Material gestreut. Solche Elektronen werden als Rückstreuielektronen (*back scattered electrons* (BSE)) bezeichnet. Diese können noch aus Tiefen von mehreren hundert Nanometern das Material verlassen und haben definitionsgemäß Energien $> 50\text{ eV}$. All diese Signale können durch geeignete Detektoren aufgenommen werden. Hauptsächlich werden hier Magnetlinsen verwendet, welche die Elektronen durch ein weiteres elektrisches Feld ansaugen. Durch Anlegen einer Gegenspannung am Detektor wird der Energiebereich der zu detektierenden Elektronen selektiert. Um zu vermeiden, dass sowohl die Primärelektronen als auch die zu detektierenden Elektronen Energie durch zusätzliche Stöße mit Gasmolekülen verlieren, werden elektronenmikroskopische Untersuchungen im Vakuum durchgeführt. Bei der Entstehung eines Bildes rastert der Elektronenstrahl Punkt für Punkt über die Probenoberfläche. Die Helligkeit eines Pixels korreliert direkt mit der Anzahl detektierter Elektronen. Der Kontrast entsteht durch zwei Faktoren, die Elementeverteilung in der Probe und durch die Topographie der Oberfläche. Da die SE eine kleine Energie haben und aus geringer Tiefe stammen, ist ihre Emission stark von der Topographie abhängig. Von Kanten und Ecken können mehr SE das Material verlassen, was zu hellen Konturen im Bild führt. Neben den SE Elektronen tragen auch die BSE zum Topographiekontrast bei. Da die

Energie der AE vom jeweiligen Element abhängt, wird durch diese ein Materialkontrast erzeugt. Selbes gilt auch für die BSE, da der Streuquerschnitt mit der Ordnungszahl der Elemente steigt. Schwere Elemente erzeugen somit mehr AE und BSE, wodurch sie im Bild heller erscheinen als leichte Elemente. Die CX wird i.A. nicht zur Bildgebung verwendet, sondern als Spektrum aufgezeichnet. Sie erlaubt die genaue Bestimmung der Elementzusammensetzung im Anregungsvolumen.

Die Anordnung der Detektoren spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Befindet sich der Detektor im Objektiv der Elektronenkanone (sog. *Inlense detector*) kann er sehr nah an die Oberfläche gebracht werden, wodurch sich der Bereich, aus dem Elektronen detektiert werden, verringert und die Auflösung verbessert wird. Insbesondere bei der Abbildung der Topographie mit SE kann der Kontrast durch Neigung der Probe verbessert werden. Elektronen, die aus der dem Detektor zugewandte Seite einer Erhebung stammen, können den Detektor leichter erreichen als Elektronen von der abgewandten Seite. Im Bild wird dadurch der Effekt einer Beleuchtung der Probe mit Schattenwurf suggeriert.

Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) bezeichnet ein Verfahren zur Abbildung von Oberflächen. Es wurde 1986 auf Grundlage des Rastertunnelmikroskops entwickelt [101] und basiert auf der mechanischen Abtastung der zu untersuchenden Oberfläche. Für eine ausführliche Einführung wird auf die Arbeit von Bonnell et al. verwiesen [102].

Bei der AFM wird eine Spitze an einem Federarm (engl. *cantilever*) über die Probenoberfläche gerastert. Die Position der Spitze relativ zur Probe wird dabei über Piezoelemente gesteuert. Durch wechselwirkende Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche wird die Spitze entsprechend der Oberflächenkorruptionen ausgelenkt. Diese Auslenkung lässt sich optisch durch die Reflektion eines LASER-Strahls vom Federarm detektieren. Es werden zwei Modi zur Untersuchung von Proben unterschieden, der Kontakt-Modus (engl. *Contact Mode*, CM) und der intermittierende Modus (engl. *Tapping Mode*, TM). Im CM wird die Spitze bei konstanter Kraft über die Oberfläche gefahren und die Auslenkung gemessen. Alternativ ist es möglich die Auslenkung konstant zu halten und die dazu notwendige Kraft zu messen. Da im CM die Gefahr besteht, die Probe oder die Spitze zu beschädigen, wird häufig im TM gearbeitet. Dabei befindet sich die Spitze in größerem Abstand (1–100 nm) zur Oberfläche. Ausleger und Spitze werden in Schwingung versetzt. Die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche führt zu einer Änderung der Resonanzfrequenz und der Phase sowie zu einer Dämpfung der Schwingung. Diese Änderungen werden im TM zur Bildgebung verwendet. Der TM ist materialunabhängig, was häufig von Vorteil für die Messungen ist.

Der große Vorteil der AFM liegt in der vertikalen Auflösung. Durch die präzise Steuerung mit Piezoelementen und Messung der Auslenkung können bei idealen Bedingungen Höhenunterschiede im sub-nm Bereich gemessen werden. Jedoch ist die laterale Auflösung durch den Spitzendurchmesser und die Spitzenlänge limitiert. Insbesondere bei kleinen Strukturen mit hohem Aspektverhältnis kann der Boden einer Vertiefung von der Sonde nicht erreicht werden.

Elektrische Charakterisierung

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Strukturen und Materialien ist die elektrische Charakterisierung. Auf dem Gebiet der Elektronik finden sich zahlreiche Methoden zur elektrischen Untersuchung einer Probe. Hier sollen nur die in dieser Arbeit verwendete 2-Punkt und 4-Punkt Messung beschrieben werden.

Als 2-Punkt Messung wird in diesem Rahmen die Messung eines elektrischen Stroms I bei vorgegebener Spannung U bezeichnet. Zur Aufnahme einer Kennlinie wird die Spannung in einem vorgegebenen Bereich variiert und die Stromantwort gemessen. Der qualitative Verlauf einer Kennlinie erlaubt Rückschlüsse auf die Funktionsfähigkeit der Probe. So kann z.B. zwischen ohmschem Kontakt, einem gleichrichtenden Verhalten und einem Tunnelkontakt unterschieden werden. Ebenfalls kann durch eine 2-Punktmessung der elektrische Widerstand R bestimmt werden, was Rückschlüsse auf den spezifischen Widerstand eines Materials erlaubt. Für leitfähige Systeme mit ohmschen Verhalten gilt dabei der Zusammenhang

$$U = RI. \quad (2.10)$$

Weiterhin gilt für den Widerstand eines Materials:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}, \quad (2.11)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ , der Querschnittsfläche des Materials senkrecht zur Stromrichtung A und der Länge des Materials l .

Die 4-Punktmessung ist ein spezielles Verfahren, welches zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands einer dünnen Schicht entwickelt wurde [103]. Weiterhin ist diese Methode unabhängig vom Kontaktwiderstand der Zuleitungen. Dazu werden vier Messspitzen in einer Reihe und äquidistant auf die zu untersuchende Oberfläche abgesetzt. Dabei sollte der Abstand der Spitzen groß gegenüber der Schichtdicke sein. Zwischen den äußeren beiden Spitzen wird ein konstanter Stromfluss I_k erzeugt und der Spannungsabfall U_i zwischen den beiden inneren Spitzen gemessen. Der spezifische Widerstand der Schicht ergibt sich dann zu

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_i}{I_k} \cdot d, \quad (2.12)$$

wobei d die Schichtdicke ist.

3 Materialien und Geräte

Reinraumzubehör und Geräte

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde in einem Klasse 100 oder Klasse 10 Reinraum durchgeführt. Als Substrate für UV-transparente Stempel wurden 4“- SiO_2 Wafer, für alle übrigen Proben n-dotierte Silicium Wafer(<100>, $1 - 10\Omega\text{m}$) von Si-Mat verwendet. Die Geräte für lithographische Verfahren (NIL, EBL, PL), zur Schichherstellung (PVD, Oxidation) sowie für Trockenätzverfahren (RIE, RIBE) und Reinigung werden im Folgenden aufgelistet.

Belichter	Für alle Photolithographischen Prozesse wurde ein MA-6 Kontaktbelichter von Karl Süss verwendet. Zur UV-Belichtung stand eine Hg-Dampflampe mit einer Leistung von 350 W in einem Wellenlängenbereich von 280 - 350 nm zur Verfügung.
Profilometer	Zur schnellen Analyse von Oberflächenstrukturen wurde ein Dektak 3030 von Sloan / Veeco verwendet.
Elektronenstrahlschreiber	Zur Herstellung von NIL Stempeln mittels EBL wurde ein Leica EBPB 5HR Elektronenstrahlschreiber verwendet.
Metall Deposition	Die Metalldeposition durch Elektronenstrahlverdampfung wurde in einer Pfeiffer PLS 500 Aufdampfanlage durchgeführt. Für Depositionen durch Widerstandsverdampfung wurde eine Leybold L560 Anlage genutzt. Schichtdicken bis zu 50 nm wurden mit einer Rate von 0,1 nm / s aufgedampft. Größere Schichtdicken mit einer Rate von 0,5 nm / s.

Nanonex 2000

Für die NIL stand die Nanoimprintanlage Nanonex 2000 der Firma Nanonex zur Verfügung. Mit dieser Anlage ist sowohl thermische NIL (T-NIL) als auch NIL mit UV-Belichtung (UV-NIL) möglich. In beiden Fällen werden Substrat und Stempel zwischen zwei Folien fixiert. Innerhalb der Folien wird ein Vakuum erzeugt und durch zusätzlichen Luftdruck von außen werden Stempel und Substrat zusammengepresst (sogn. Luftkissenprinzip). Dadurch wird gewährleistet, dass sich Substrat und Stempel in konformalem Kontakt befinden. Je nach Art der NIL (T-NIL oder UV-NIL) können Stempel und Substrat erhitzt oder durch eine UV-Lampe belichtet werden. Die Ausführung ist Software gesteuert und ein Satz von Parametern (sogn. Rezept, vgl. Anhang C, S.126) erlaubt die Konfiguration der einzelnen Schritte. Die Parameter werden im Folgenden kurz erläutert:

Pump	Zeit, während dessen der Zwischenraum der Folien evakuiert wird.
Pre imprint	Temperatur und Druck der Vorstufe des Imprints.
Pressure	Angelegter Druck während des Hauptimprints.
Process time	Dauer des Hauptimprints.
Temperature	Temperatur des Hauptimprints.
UV time	Belichtungszeit. Temperatur und Druck werden in dieser Zeit auf den Werten des Hauptimprints gehalten.
Vent	Nach dem Imprint wird die Kammer auf diese Temperatur abgekühlt bevor sie belüftet wird.

Oxidation

Zur Oxidation von Silizium-Wafern wurden Oxidationsöfen CLV200 Wetox-1 und Wetox-2 verwendet.

Plasmaofen	Zur Reinigung von Proben wurden ein TePla Mikrowellen-Plasma-System 300M verwendet. Zur Reinigung wurde standardmäßig ein zwei minütiges Sauerstoffplasma bei einer Leistung von 200 W durchgeführt.
RIBE	Reaktives Ionenstrahlätzen wurde in einer Ionfab300plus der Firma Oxford Instruments durchgeführt. Die Parameter der Ätzprozesse sind im Anhang zu finden (S. 125).
RIE	RIE Ätzungen wurden in einer Anlage der Firma Oxford Instruments durchgeführt. Verwendete Ätzgase waren Ar , O_2 und CF_4 . Für die detaillierten Rezepte siehe Anhang (Anhang C, S. 124).
Ultraschallbad	Die Entwicklung von Strukturen nach dem Elektronenstrahlschreiben wurde u.a. in einem Ultraschallbad von Sonosys durchgeführt.

Weitere Geräte

Außerhalb des Reinraums wurden folgende Geräte verwendet.

AFM	Alle AFM Messungen wurden mit einem Gerät des Typs Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments, USA) durchgeführt. Dabei wurde im Tapping-Modus gearbeitet. Als Cantilever dienten Silizium-Spitzen der Sorte RTESPW von Veeco Instruments mit einer Resonanzfrequenz im Bereich $f_0 = 232 - 294$ kHz. Zur Bildauswertung wurde die Software Nanoscope 6.12 verwendet.
<i>Casino-Device</i>	Zur Abscheidung von FOTCS Monolagen auf SiO_2 Molds wurde das sog. <i>CASINO-device</i> verwendet. Dieses Gerät ist ein Eigenbau und wurde dazu entwickelt hochwertige SAMs aus der Gasphase abzuscheiden [81]. Im Vergleich zur herkömmlichen Abscheidung aus der Gasphase werden hier zusätzliche Prozessschritte (Wasseraktivierung, Erhitzen) durchgeführt. Dies führt zu sehr geschlossenen Monolagen und im Falle von FOTCS zu einer sehr guten Antihaftbeschichtung.

Elektrochemie	Alle elektrochemischen Messungen wurden mit einem <i>Autolab PGSTAT30</i> Potentiostat mit FRA2 Modul in einer 3-Elektrodenanordnung durchgeführt. Dabei wurde eine Teflonmesszelle verwendet, welche eine Kontaktierung von planaren Oberflächen erlaubt. Die Kontaktfläche von Elektrolyt und Oberfläche beträgt 0.32 cm^2 . Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode eine SCE verwendet.
Glovebox	Die Abscheidung von Monolagen aus der Gasphase wurde standardmäßig in einer <i>Glovebox</i> mit Argonatmosphäre und niedrigem Sauerstoffgehalt durchgeführt.
Fineplacer	Zum Drucken von <i>Crossbar</i> -Strukturen und zum μ CP von leitfähigen Polymeren wurde ein <i>Fineplacer</i> von <i>Finetech</i> verwendet. Dieses Gerät erlaubt die Fixierung zweier Proben mit Hilfe von Vakuumpinzetten. Durch ein Mikroskop mit Strahlteiler können beide Proben gleichzeitig betrachtet werden. Über Mikrometerschrauben lässt sich die laterale Position der Proben zueinander einstellen. Beim eigentlichen Druckprozess werden die Proben zuerst planparallel ausgerichtet und anschließend in Kontakt gebracht. Dabei wurde eine Genauigkeit der Positionierung von bis zu $5\mu\text{m}$ erreicht.
Kontaktwinkelmessgerät	Zur Bestimmung des Kontaktwinkels von Oberflächen wurde das Gerät DataPhysics OCA benutzt. Als Flüssigkeit wurde ausschließlich Wasser aus einem MilliQ System verwendet. Ein Wassertropfen bestand aus $5\mu\text{l}$ Wasser und wurde mit einer Rate von $1\mu/\text{s}$ an einer Kanüle erzeugt und anschließend auf die Probe abgesetzt (engl. <i>sessil drop</i> , Verfahren des ruhenden Tropfen). Die Zeit zwischen Tropfenerzeugung und Absetzen betrug dabei weniger als 10 s.
Mikroskop	Zur optischen Untersuchung von Proben wurde ein <i>Axioplan 2</i> Mikroskop von <i>Zeiss</i> verwendet. Es wurde mit einem 10x Okular und Objektiven mit den Vergrößerungen 5x, 10x, 20x, 40x, 50x und 100x gearbeitet. Bilder wurden mit einer <i>AxioCam MRc5</i> und der Software <i>AxioVision 4.6.3</i> aufgenommen.

Plasmaofen	Zur Reinigung von Proben mittels Sauerstoffplasma wurde ein Plasmaofen des Typs <i>Pico</i> von <i>Diener electronic</i> verwendet.
Probestation	Die elektrische Charakterisierung wurde mit dem <i>Semiconductor Characterization System (SCS) 4200</i> von <i>Keithly</i> durchgeführt. Dazu gehörte der <i>Capacity Voltage (CV) Analyser 590</i> und das <i>CV meter 595</i> , ebenfalls beide von <i>Keithly</i> . Zur Kontaktierung der Proben wurden Wolframspitzen verwendet, die mit Mikromanipulatoren auf der Probe positioniert werden können. Zur optischen Kontrolle diente das Mikroskop <i>PSM 1000</i> mit dem Probentisch <i>PM5</i> von <i>Süss MicroTec</i> . Der gesamte Aufbau befand sich in einem Faradaykäfig.
REM	Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs Gemini 1550 von Leo/Zeiss durchgeführt. Dabei wurde die Beschleunigungsspannung an die jeweilige Probe im Bereich von 5 - 20 kV angepasst. Insbesondere bei der Abbildung von nicht leitfähigen Materialien wurden kleine Spannungen genutzt. Zur Detektion stand wahlweise ein Inlens- und ein SE2-Detektor zur Verfügung.
Rotationsbeschichtung	Außerhalb des Reinraums wurde zum Auftragen von Lacken und Polymeren ein Laurell WS-400E-NPP-Lite Rotationsbeschleuniger verwendet. Dabei lässt sich die Geschwindigkeit in einem Bereich von 2000 - 8000 rpm einstellen.
SPR	Für die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie wurde das Gerät Bio-Suplar 3 der Firma Analytical μ -Systems verwendet. Dieses Gerät verfügt über einen GaAs LED Laser ($\lambda = 670 \text{ nm}$) und ein Glasprisma ($n = 1.61$), welches einen Winkel von 65° hat.

Chemikalien

Alle Chemikalien wurden wie erhalten verwendet.

Chromätze	Ammoniumcernitrat : Perchlorsäure : H_2O = 10,9% : 4,25% : 84,85% von <i>Microchemicals</i>
Entwickler	Entwickler für PMMA: AR 600-55, <i>Allresist</i> .

	Entwickler für Photolacke: MIF 326, <i>Allresist</i> .
Elektrolyt	Lithiumperchlorat, 95 %, <i>Sigma Aldrich</i> .
Oligopeptide	Synthetische Peptide mit Cystein am C-Terminus von <i>CASLO Laboratory</i> . Sequenzen: CDDD (97.80 %), CAAA (95.92 %)
Organische Lösungsmittel	Aceton und 2-Propanol, semiconductor grade, <i>Sigma Aldrich</i> .
Redoxsonde	Kaliumhexacyanoferrat, 99%, <i>Sigma Aldrich</i> .
Silan	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan (FOTCS), 97 % <i>ABCR</i> .
Thiole	Amino-hexaethylenglykol-Undecanthiol ($HS - (CH_2)_{11} - (O - CH_2 - CH_2)_6 - NH_2$), > 90 %, <i>Dojindo Laboratories</i> . 1-Octadecanethiol ($CH_3 - (CH_2)_{17} - SH$), 98 % <i>Sigma Aldrich</i>
Nanoimprintlacke	Für UV-NIL wurde der NX-R 2010 und NX-R 3022 als Haftvermittler von <i>Nanonex Corp.</i> verwendet.
PDMS	Polydimethylsiloxan Sylgard 184 von <i>Dow Corning</i> , USA.
PMMA	Zur Verkapselung und als Lack für EBL wurde PMMA (Polymethylmethacrylat) von <i>Allresist</i> verwendet.
Wasser	Ultrareines Wasser mit spezifischem Widerstand von $18 M\Omega cm$ aus <i>Millipore MilliQ-System</i> .

4 EGaln-Eutektikum als Kontakt zu molekularen Monolagen

Die elektrische Untersuchung von organischen und biologischen Molekülen in Metall-Molekül-Metall Brücken ist eine Herausforderung. Insbesondere für die Messung von Strom-Spannungskennlinien (I-V) von einzelnen Molekülen existiert nur eine begrenzte Anzahl von Methoden. Weiterhin weisen derartige Messungen naturgemäß hohe Fluktuationen auf, da Veränderungen auf molekularer Ebene direkten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Daher sind häufige Wiederholungen notwendig, um ausreichende Statistik zu erreichen.

Zur parallelen Kontaktierung einer definierten Anzahl an Molekülen in sog. Flächenkontakten ist das Tropfen-Elektroden-Experiment die bisher erfolgreichste Technik [7, 49]. Mit ihr konnte der Ladungstransport in Alkanthiolen ausgiebig charakterisiert werden. Ein Problem dieser Messungen ist die Kontaktfläche des Tropfens zum Substrat bzw. zur Molekülschicht. Zwar lässt sich diese Fläche optisch relativ exakt bestimmen, jedoch ist sie vergleichsweise groß, was Messungen sehr sensitiv für Defekte macht [104, 105].

Im Folgenden wird eine neue Variante der Tropfen-Elektroden-Experimente vorgestellt. Durch Verwendung einer Metallelektrode mit definierter Oberfläche im μm -Bereich wurde das Problem der Kontaktfläche auf Elektrodenseite verlagert. Des Weiteren wurde ein Feld aus μm -Elektroden (engl. *Multy Electrode Array*, MEA) auf einem planaren Chip genutzt, um die parallele Herstellung vieler molekularer Brücken zu ermöglichen. Dies erlaubt die Evaluierung vieler Brücken durch einen einzigen Chip.

4.1 MEAs mit EGaln Tropfenelektroden

Als Bottom-Elektrode für die Tropfen-Elektroden-Experimente wurde ein haus eigener MEA Chip verwendet. Dieser Chip besteht aus einem Feld aus 64 Elektroden im Zentrum auf einem Silizium / Siliziumoxid Substrat. Die Abmessung des Chips beträgt $11 \times 11 \text{ mm}^2$. Zur Kontaktierung der Elektroden führen Zuleitungen zu Kontaktpads am Rand des Chips. Der gesamte Chip ist in der Standardvariante mit einer 800 nm hohen Isolationsschicht passiviert. Lediglich an den Kontaktpads und der eigentlichen Elektrode ist die Passivierung geöffnet, wodurch auch die Oberfläche der Elektrode bestimmt wird. In Abbildung 4.1 A) ist eine Mikroskopaufnahme des Elektrodenbereichs in Aufsicht gezeigt. Der Einsatz im Bild zeigt eine Vergrößerung einer einzelnen Elektrode und schematisch den Querschnitt. Die Öffnungen der Passivierung sind kreisrund und haben eine definierte Größe. Für die hier gezeigten Experimente wurden Durchmesser von 10, 12 und 20 μm verwendet.

Als Tropfen-Kontakt wurde das Eutektikum aus Gallium und Indium (EGaIn) gewählt. Durch eine Pipette wird ein Volumen von ca. 50 μl auf die Mitte des MEA Chips gegeben. Abbildung 4.1 B) zeigt den Rand eines MEA Chips mit EGaln Tropfen. Der Tropfen bedeckt alle Elektrodenöffnungen eines Chips und generiert damit 64 Au-EGaIn Brücken. Es stellte sich heraus, dass die Passivierung ein kritischer Faktor bei dieser Technik ist.

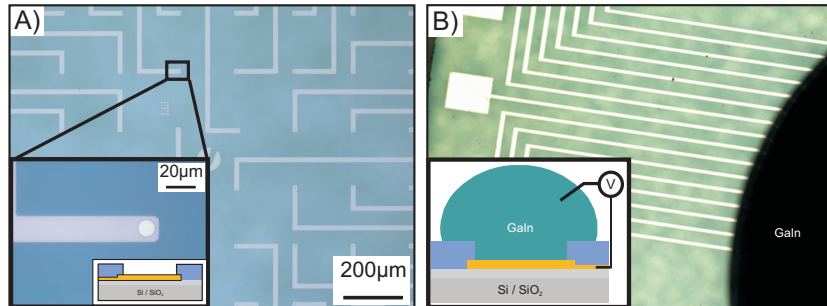


Abbildung 4.1: A) Mikroskopbild eines MEA in Aufsicht. In der Vergrößerung ist eine einzelne Elektrode und schematisch der Querschnitt gezeigt. Die Öffnung der Passivierung bestimmt die Elektrodenoberfläche. B) Aufsicht auf einen MEA-Chip mit EGaIn Tropfen. Die Elektroden sind verdeckt und nur die Zuleitungen und Kontaktflächen noch sichtbar. Die Grafik zeigt den Querschnitt einer Elektrode mit EGaIn Tropfen.

Bei der Standardvariante des MEA Chips besteht die Passivierung aus alternierenden Siliziumoxid und -nitrid Schichten, wobei die oberste Schicht Siliziumoxid ist. Eine derart robuste Passivierung wird bei elektrochemischen Messungen benötigt, ist aber für die hier vorgestellte Verwendung der MEAs nicht erforderlich. Außerdem wird bei der Öffnung einer solchen Passivierung ein RIE Schritt mit CHF_3 verwendet. Dies führte in Einzelfällen zur Deposition von Ätzrückständen auf den Elektrodenoberflächen, was zu Kontaktproblemen zwischen EGaIn Tropfen und Elektrode führte. Um dies zu vermeiden wurden die Chips vor der Benutzung durch einen Piranha Dip ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ im Verhältnis 2:1) gereinigt, um saubere Elektrodenoberflächen zu gewährleisten.

Außerdem wurde der Photolack AZ5214 als alternative Isolationsschicht verwendet. Die Strukturierung dieses Lacks erfordert kein RIE, wodurch Ätzrückstände ausgeschlossen werden. Kontrollmessungen mit dieser Passivierung waren ebenfalls erfolgreich, jedoch wurde hier die Notwendigkeit eines 15 s RIE Schrittes mit O_2 festgestellt, um Lackschleier zu entfernen. Außerdem ist die Stabilität des AZ5214 in Ethanol nur kurzzeitig gegeben, was das Abscheiden einer SAM aus ethanolischer Lösung problematisch macht. Für die Untersuchung von SAMs, welche aus ethanolischer Lösung abgeschieden werden, wurden daher Chips mit der Standardpassivierung verwendet.

Weiterhin beeinflusst die Beschaffenheit der Passivierungsoberfläche, wie gut der EGaIn Tropfen in die Öffnungen fließen kann. Eine Hydrophilisierung der Oberfläche durch RIE mit O_2 führt zu stark adhärierendem Verhalten des EGaIn zu beiden Varianten der Passivierung. Dies ist notwendig, um ein Einfließen des Tropfens in die Elektrodenöffnungen zu gewährleisten. Auf der anderen Seite zeigten MEAs nach langer Lagerung ein abweisendes Verhalten gegenüber EGaIn.

Für elektrische Messungen wurden 2-Punktmessungen mit Hilfe des *Probestation* Setup durchgeführt. Dabei wurde einerseits der EGaIn Tropfen direkt durch eine Wolframnadel und auf der anderen Seite ein Kontaktpad kontaktiert. Die I-V Kennlinien von Au-EGaIn Kontakten in MEA Chips sind in Abbildung 4.2 A) gezeigt. Messdaten aus Messungen von

einem Chip sind in der selben Farbe dargestellt. Die Kennlinien sind linear, was auf einen ohmschen Kontakt zwischen EGaIn und Gold hindeutet. Bei einem Großteil der Messungen korrelierte die Elektrodenoberfläche mit der Stromstärke. Jedoch wurden auch Abweichungen bis zu einer Größenordnung gefunden. Ebenfalls schwankten die Messungen innerhalb eines Chips von Elektrode zu Elektrode, während einzelne Elektroden sehr stabile Kennlinien zeigten.

Die Ursache für die Variationen in den Kennlinien liegt in der effektiven Kontaktfläche

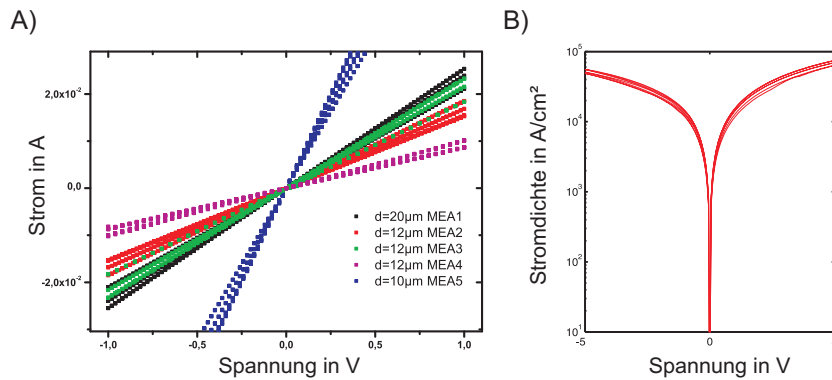


Abbildung 4.2: A) I-V Kennlinien von Au-EGaIn Kontakten in MEA Chips. Die Kennlinien sind linear, was auf ohmschen Kontakt hinweist. B) Exemplarische I-V Kurve eines Au-EGaIn Kontakt in semilogarithmischer Darstellung. Die Kurven sind über große Spannungsbereiche stabil.

zwischen EGaIn und Elektrodenoberfläche. Grundsätzlich ist diese zwar durch die Öffnung der Passivierung vorgegeben, jedoch sind einige Gründe für eine Abweichung denkbar. Zum einen kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob der EGaIn Tropfen die Öffnung vollständig ausfüllt oder aber die Randbereiche evtl. nicht erreicht. Dies würde zu einer Verringerung der effektiven Kontaktfläche führen. Auch können Verunreinigungen die effektive Kontaktfläche verringern.

Neben einem unvollständigen Ausfüllen der Elektrodenöffnung ist es auch denkbar, dass das EGaIn zwischen Passivierung und Elektrode fließt. Damit würde die effektive Kontaktfläche vergrößert.

Ein weiterer Einfluss auf die Variation der Messungen ist die Oberflächenrauigkeit der Goldschicht. Aus anderen Tropfen-Elektroden-Experimenten mit organischen SAMs ist bekannt, dass die Rauigkeit von aufgedampften Metallschichten zu Fluktuationen in den Messkurven führt [104, 105]. Dieser Einfluss der Oberflächenrauigkeit ist in abgeschwächter Form auch bei Brücken ohne Molekülschicht zu erwarten. Aus diesem Grund werden solche Experimente üblicherweise auf atomar glatten Oberflächen durchgeführt. Die Herstellung derart glatter Schichten ist bisher jedoch nicht kompatibel zu den Herstellungstechniken der MEA Chips.

Eine weitere Unsicherheit der Messungen ist durch die Galliumoxidschicht (Ga_2O_3) gegeben, welche sich an Luft auf der Oberfläche des EGaIn bildet. Jedoch wird angenommen, dass der elektrische Widerstand mehrere Größenordnungen unter dem einer SAM liegt und

somit vernachlässigt werden kann [51].

In Abbildung 4.2 B) ist die Stromdichte exemplarischer Messungen in semilogarithmischer Darstellung gezeigt. Die Au-EGaIn Kontakte sind auch bei höheren Spannungen stabil. Auch liegen die gemessenen Werte über dem von Whitesides et al. definierten Grenzwert der Stromdichte von 10^2 A/cm^2 bei 0.5 V für Kurzschlüsse in Tropfen-Elektroden-Experimenten mit EGaIn [106].

4.1.1 Organische SAMs in EGaIn-MEA Brücken

Zur Untersuchung von Monolagen organischer Moleküle wurden MEA-Elektroden mit SAMs modifiziert. Die Abscheidung einer SAM wurde durch Inkubation der Elektroden in 1 mM Lösung des zu untersuchenden Moleküls in Ethanol durchgeführt. Vor der Abscheidung wurden die Elektroden in Aceton, 2-Propanol und Sauerstoffplasma gereinigt. Nach einer Inkubationszeit von mindestens acht Stunden wurden die Elektroden in Ethanol gewaschen, um überschüssige Moleküle zu entfernen. Anschließend wurde die Probe mit Ar-Gas getrocknet (vgl. auch Protokoll im Anhang C, S. 124). Unmittelbar nach dem Abscheiden der SAM wurde ein Tropfen EGaIn auf die Probe abgesetzt.

Alkanthiole sind die mit Abstand am meisten untersuchten Moleküle in Tropfen-Elektroden Experimenten [7, 47, 48, 51, 104, 106, 107]. Grundsätzlich sind länger-kettige Moleküle weniger anfällig für Defekte, da sie Korruptionen der Oberfläche besser kompensieren können, benötigen jedoch längere Depositionszeiten, um geordnete Schichten zu erreichen. Daher wurde 1-Octadecanethiol ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{SH}$, ODT) als Modellsystem verwendet, um die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der hier vorgestellten MEA Chips für derartige Experimente zu zeigen. Da ODT ein weitgehend symmetrischen Molekül ist, wird lediglich durch die Bindung über das Thiol und durch die leicht unterschiedlichen Austrittsarbeiten von EGaIn und Gold eine Asymmetrie in Au-ODT-EGaIn Brücken hervorgerufen. Auf die oben beschriebene Weise wurden somit MEA Chips mit ODT SAMs beschichtet und Au-ODT-EGaIn Brücken hergestellt. Die elektrische Charakterisierung dieser Brücken ergab unterschiedliche Ergebnisse. Prinzipiell zeigten die Brücken eine von vier möglichen Charakteristika:

- Lineare I-V Kurven (Kurzschluß)
- S-förmige, stabile I-V Kurven (Tunnelströme)
- Instabile I-V Kurven
- Keinen elektrischen Kontakt

Bei allen Chips zeigten ein Teil der Elektroden einen Kurzschluss. Dabei wurden lineare Kennlinien ähnlich denen in Abb. 4.2 mit hohen Stromdichten gefunden. Der Anteil solcher Elektroden variierte zwischen 20 % und 40 %.

Genauso wurden in jedem Fall Elektroden ohne jeglichen elektrischen Kontakt zum EGaIn Tropfen gefunden. Der Anteil dieser Elektroden belief sich ebenfalls auf 20 - 40 %.

Als stabile Tunnelströme wurden I-V Kurven gewertet, welche über mehrere Messzyklen eine S-Form zeigten und ihre Form nicht veränderten. Des Weiteren musste die Stromdichte unterhalb des oben erwähnten Grenzwertes von 10^2 A/cm^2 bei 0.5 V liegen.

Bei instabilen Kurven gab es sprunghafte Anstiege oder Abfälle der Stromwerte, sodass

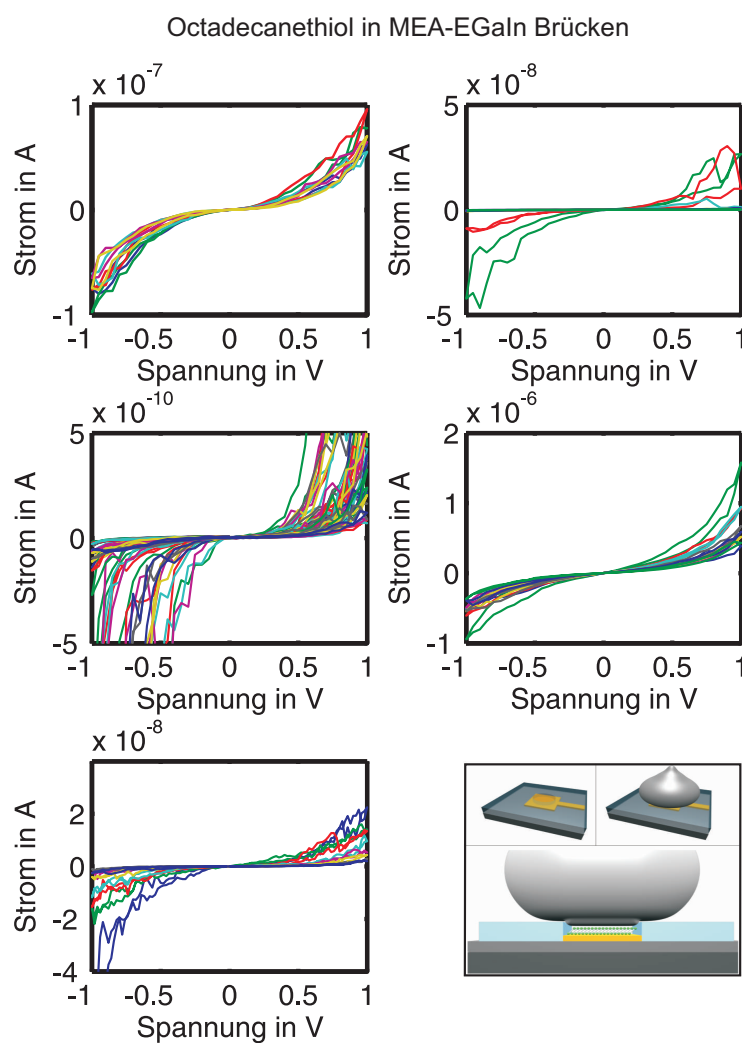


Abbildung 4.3: Exemplarische I-V Kurven aus Tropfen-Elektroden-Experimenten. Alle Graphen wurden mit demselben Chip aufgenommen. Jeder Graph zeigt eine andere Elektrode. Die Elektroden wurden mit einer Octadecanethiole (ODT) SAM beschichtet.

auch nach mehreren Zyklen kein stabiler Zustand gefunden wurde. In einigen Fällen gingen derartige Kurven in Kurzschlüsse über oder verloren den elektrischen Kontakt. Zur weiteren Auswertung wurden nur die als stabil eingeordneten Elektroden verwendet. Deren Anteil schwankte zwischen 10 und 40%. In Abbildung 4.3 sind exemplarische I-V Kennlinien von stabilen Tunnelströmen von einem MEA Chip mit $12\ \mu\text{m}$ Elektroden gezeigt. Jeder Graph bezieht sich auf eine Elektrode. Die Messkurven in den Graphen wurden unmittelbar nacheinander aufgenommen und zeigen eine relative hohe Fluktuation. Zum einen werden diese durch die Rauigkeit aufgedampfter Metallfilme hervorgerufen [105]. Weiterhin können verschiedene Defekte in der SAM auftreten, was zu Variationen der Messungen führt. In der Arbeit von Weiss et al. werden diese diskutiert [104]. Hauptsächlich Verunreinigungen und Stufenkanten sind die Ursache von Variationen in der effektiven Schichtdicke der SAM. Auf Grund der exponentiellen Abhängigkeit der Stromstärke von der Schichtdicke (vgl. Gl. 2.2) werden somit starke Schwankungen hervorgerufen.

Eine semilogarithmische Darstellung der Stromdichte der hier gemessenen Daten, ist in

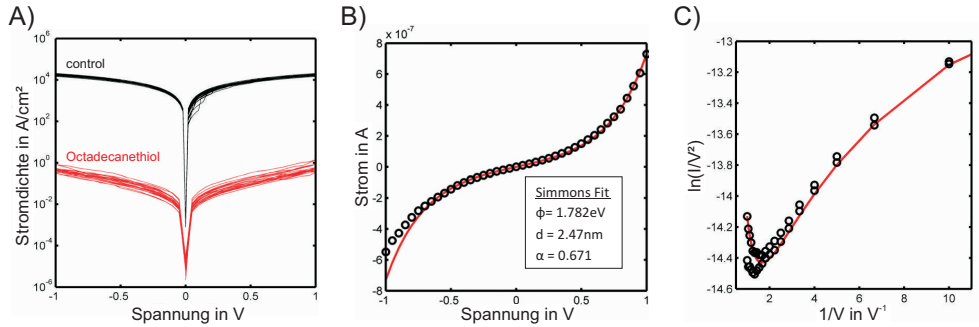


Abbildung 4.4: A) Semilogarithmische Darstellung der Stromdichte von exemplarischen Messungen von einem Chip mit ODT SAM und Kontrollmessungen. B) Gemittelte Tunnelstromkurve von ODT Messungen (schwarze Kreise) und Fit nach Simmons (rote Linie). C) Selbe Daten wie in B) jedoch in TVS Darstellung.

Abbildung 4.4 A) gezeigt. Durch die ODT SAM wird die Stromdichte deutlich unter den Grenzwert für Kurzschlüsse gesenkt. Zur weiteren Untersuchung des Transportmechanismus wurden gemittelte I-V Kurven einzelner Elektroden nach Simmons (Gleichung 2.3 aus Abschnitt 2.1.1) angefitet. Bei der Anpassung der Simmons-Gleichung wurden die Barrierenhöhe und der Formfaktor variiert. Die Barrierendicke wurde zu 2.47 nm vorgegeben, was der Dicke der ODT SAM entspricht [45]. Abbildung 4.4 B) zeigt eine gemittelte Messkurve und den entsprechenden Fit. Die Simmons-Funktion beschreibt den I-V Zusammenhang sehr gut. Im negativen Bereich gibt es leichte Abweichungen, welche durch eine Asymmetrie der Messkurve hervorgerufen werden. Diese sind ein Resultat der Au-ODT-EGaIn Brücke, welche ein asymmetrisches System darstellt. Zum einen haben die Elektroden leicht unterschiedliche Austrittsarbeiten und zum anderen ist das Molekül ODT auf Grund unterschiedlicher Kopf- und Endgruppen selbst asymmetrisch. Diese Effekte sind zwar gering, führen jedoch zu der Abweichung von der komplett symmetrischen Simmons-Gleichung. Die Barrierenhöhe von Alkanthiolen wurde in mehreren anderen Arbeiten bestimmt [108,

109, 110]. Es wird davon ausgegangen, dass die Barrierenhöhe unabhängig von der Länge des Moleküls ist [111]. Der absolute Wert schwankt dabei jedoch deutlich zwischen den Ergebnissen aus verschiedenen Arbeiten. Die hier erhaltenen Werte des Simmons-Fits von $\Phi = 1.5 \text{ eV}$ und $\alpha = 0.6$ passen daher zu den Ergebnissen anderer Gruppen.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Analyse der I-V Kurven bietet die Darstellung als *Transition Voltage Spectrum* (TVS). Abbildung 4.4 C) zeigt einen solchen Graphen der Daten aus Abb. 4.4 B). Die Asymmetrie in den Messdaten zwischen negativem und positivem Spannungsbereich tritt hier besonders deutlich hervor. Auch sind deutliche Knicke in den Kurven zu erkennen. Da die Anpassung der Kurven nach Simmons keine Asymmetrien erlaubt, kann die rote Kurve als das Mittel zwischen positivem und negativem Spannungsbereich gesehen werden. Das Minimum der Simmonsgleichung liegt hier bei $V_{trans} = 0.75 \text{ V}$ ($\Leftrightarrow x_{min} = 1.333 \text{ V}^{-1}$). Prinzipiell wird durch diesen Graph ein Wechsel vom direkten Tunneln zum Fowler-Nordheim Tunneln ersichtlich. Direktes Tunneln ist bei Alkanthiolen der erwartete Mechanismus des Ladungstransports [104], was durch diese Daten bestätigt wird. Der Übergang zum Fowler-Nordheim Tunneln ist daher eine logische Konsequenz nach der Simmons-Theorie. Die Bedeutung des Übergangspunktes V_{trans} ist nicht eindeutig geklärt. Von Beebe et al. wird eine lineare Abhängigkeit zwischen V_{trans} und der Barrierenhöhe Φ vorhergesagt, während Huisman et al. eine Abhängigkeit der Form $V_{trans} \sim \sqrt{\Phi}$ sehen [14, 12]. Weiterhin ist der Einfluss der Barrierendicke ein Diskussionspunkt. Beebe et al. erwarten hier keine Abhängigkeit, wobei in der Arbeit von Huisman et al. verschiedene Abhängigkeiten diskutiert werden. Von Song et al. wurde der Übergangspunkt von kürzeren Alkanthiolen (C8-C12) und bei niedrigen Temperaturen (4 K) zu $V_{trans} = 1.9 \text{ V}$ bestimmt [112]. Weiterhin wurde ebenfalls von Song et al. eine lineare Abhängigkeit von V_{trans} von der Moleküllänge für Benzenedithiol-Ketten gezeigt [113]. Auf der anderen Seite finden Beebe et al. für Alkanthiole der Kettenlänge C6 bis C18 ein konstantes V_{trans} bei 1.2 V. Jedoch wurden diese Werte durch Techniken mit Punktkontakten bestimmt, was im Vergleich zu Flächenkontakten auf Grund unterschiedlicher Bildladungspotentiale zu anderen Ergebnissen führen kann [114]. Der hier bestimmte Übergangspunkt $V_{trans} = 0.75 \text{ V}$ liegt deutlich unter Werten anderer Gruppen. Da hier ein vergleichsweise langes Molekül untersucht wurde, bestärken diese Ergebnisse eine Abhängigkeit zwischen V_{trans} und der Moleküllänge, wie es von Simmons et al. dargestellt wird.

Neben ODT wurden SAMs des Moleküls Amino-hexaethylenglykol-Undecanthiol ($HS - (CH_2)_{11} - (O - CH_2 - CH_2)_6 - NH_2$, Amino-PEG) untersucht. Auf Grund der Anzahl an C-C Bindungen wird die Moleküllänge zu 3.9 nm abgeschätzt. Damit ist es deutlich länger als ODT und es wird erwartet, dass Amino-PEG Oberflächenkorruptionen besser ausgleichen kann. Durch die PEG-Gruppe und die Amino-Endgruppe entsteht auch eine deutliche Asymmetrie in der Molekülstruktur im Vergleich zum ODT. Analog zum ODT wurden MEAs mit Amino-PEG SAMs beschichtet und I-V Kurven gemessen. Die Ausbeute der Messungen variierte ebenso wie beim ODT. In Abbildung 4.5 sind stabile I-V Kurven von Amino-PEG beschichteten MEA Chips gezeigt. Der Elektrodendurchmesser betrug $12 \mu\text{m}$ und jeder Graph zeigt Kurven einer Elektrode. In Abbildung 4.6 A) ist die entsprechende Stromdichte dargestellt. Die Kurven befinden sich in derselben Größenordnung wie die Messungen von ODT und zeigen auch Schwankungen im selben Bereich. Anhand der gemittelten I-V Kurven (Abb. 4.6 B) ist eine signifikante Asymmetrie im Verlauf erkennbar. Dies wurde auf Grund der Molekülstruktur erwartet. Insbesondere die Endgruppen des Amino-PEG werden als Ursache für den asymmetrischen I-V Verlauf gesehen [16, 17].

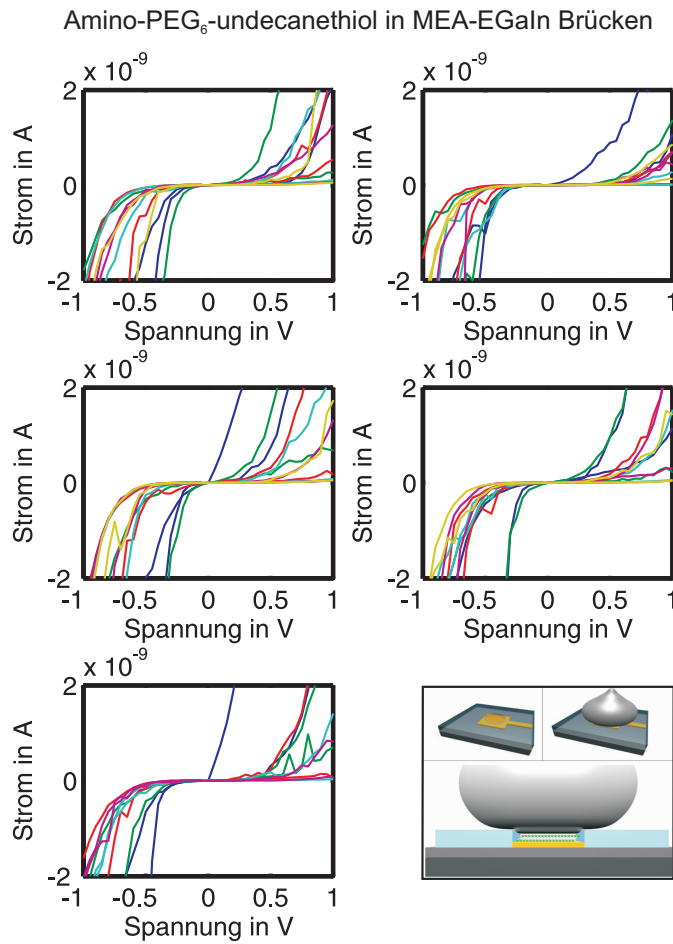


Abbildung 4.5: Exemplarische I-V Kurven aus Tropfen-Elektroden-Experimenten. Alle Graphen wurden mit demselben Chip aufgenommen. Jeder Graph zeigt eine andere Elektrode. Die Elektroden wurden mit einer Amino-PEG₆-undecanethiol (A-PEG) SAM beschichtet.

Dadurch lässt sich die Kurve nur im positiven Bereich gut durch die Simmons-Gleichung beschreiben. Zwar ist eine exakte Beschreibung des Verlaufs nicht möglich, dennoch wird auch hier direktes Tunneln als dominanter Ladungstransport gesehen. Die TVS Darstellung der Messwerte in Abbildung 4.6 C) bestätigt dies durch den deutlichen Wechsel im Kurvenverlauf. Insbesondere in der TVS Darstellung treten die Abweichungen der symmetrischen Simmons-Gleichung von den Messdaten deutlich hervor. Die Position des Wechsellpunktes im TVS Graph liegt im Bereich $x_{min} = [2.0...2.5]V^{-1}$, was einer Spannung von 0.4 - 0.5 V entspricht. Damit geht beim Amino-PEG der Ladungstransport deutlich früher ins Fowler-Nordheim-Tunneln über als beim ODT. Dies passt auch zu den Ergebnissen des Simmons-Fits, welcher beim Amino-PEG eine niedrigere Barrierehöhe als beim ODT findet. Ebenfalls wird die Abhängigkeit des Übergangspunktes von der Moleküllänge durch diese Daten weiter unterstützt.

Eine zusätzliche Unsicherheit bei der Anpassung der Simmonskurve ist die Dicke der Amino-PEG SAM. Es ist denkbar, dass diese dünner ausfällt als von der Moleküllänge her erwartet wurde. Dies kann zum einen an einem Bindungswinkel zwischen Amino-PEG Molekül und Flächennormalen der Au-Oberfläche liegen, wie es auch bei reinen Alkanthiolen vorkommt [43]. Außerdem ist unklar, ob die PEG-Gruppe ein starres Konstrukt bildet oder eher ungeordnet aufliegt. Letzteres würde ebenfalls zu einer Verringerung der SAM Schichtdicke führen.

Um die hier gezeigten Messungen weiter mit der Literatur zu vergleichen, wurde der Strom

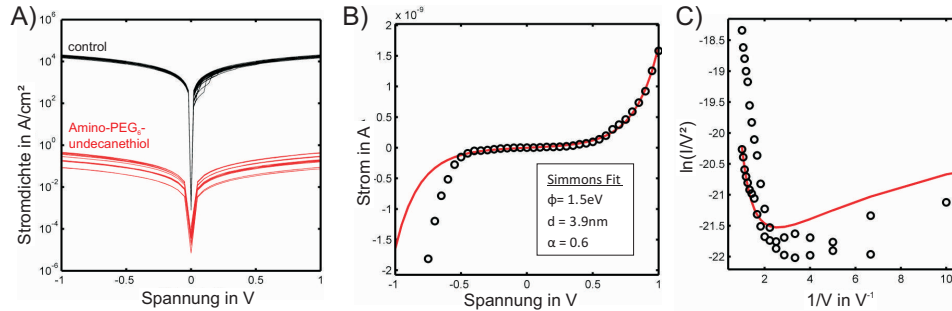


Abbildung 4.6: A) Semilogarithmische Darstellung der Stromdichte von exemplarischen Messungen von einem Chip mit A-PEG SAM und Kontrollmessungen. B) Gemittelte Tunnelstromkurve von A-PEG Messungen (schwarze Kreise) und Fit nach Simmons (rote Linie). C) Selbe Daten wie in B) jedoch in TVS Darstellung.

auf ein einzelnes Molekül herunter gerechnet. Dazu wurde die gemittelte Stromdichte bei 0.5 V verwendet und mit einer Packungsdichte von $4.6 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² die Leitfähigkeit eines einzelnen Moleküls abgeschätzt [115]. In Abbildung 4.7 ist die Leitfähigkeit in Anteilen des Leitfähigkeitsquants G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77.4\mu S$) dargestellt. Ebenfalls sind Leitfähigkeitswerte für Alkanethiole aus anderen Arbeiten gezeigt. Der aus dieser Arbeit stammende Wert für Amino-PEG wurde bei einer Kettenlänge von 20 C-Atomen eingetragen. Aus oben genannten Gründen wird diese Kettenlänge als passendste Entsprechung für die Schichtdicke von Amino-PEG SAMs gesehen. Die Messwerte dieser Arbeit passen

grundsätzlich zu der Literatur, wenngleich sie etwas oberhalb der Referenzwerte gelegen sind. Dies wird zum einen durch die Unsicherheit in der effektiven Kontaktfläche zwischen EGaIn und den MEA Elektroden gesehen. Ein weiterer Grund wird in der Messmethode gesehen. So liegen die Werte von Messungen aus Punktkontakt-Techniken etwas über den Ergebnissen aus Flächenkontakt-Messungen mit großen Flächen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden aus vergleichsweise kleinen Kontaktflächen gewonnen, was zu dem genannten Trend passt. So ein Trend könnte durch die Elektrodengeometrie hervorgerufen werden, welche bei spitzeren Elektroden zu einer Veränderung der Bildladung und letztendlich einem erhöhten Strom führt [114].

Die vorgestellten Messungen zeigen die grundsätzliche Verwendbarkeit der MEA Chips für Tropfen-Elektroden-Experimente. Bei Untersuchung an SAMs aus Alkanthiolen (ODT) wurde direktes Tunneln als Mechanismus des Ladungstransports gefunden, was mit den Ergebnissen anderer Arbeiten übereinstimmt. Die Messungen mit Amino-PEG zeigen den Einfluss der Endgruppen eines Moleküls auf die elektrischen Eigenschaften.

Im Allgemeinen ist die Ausbeute der hier vorgestellten Experimente ähnlich oder etwas

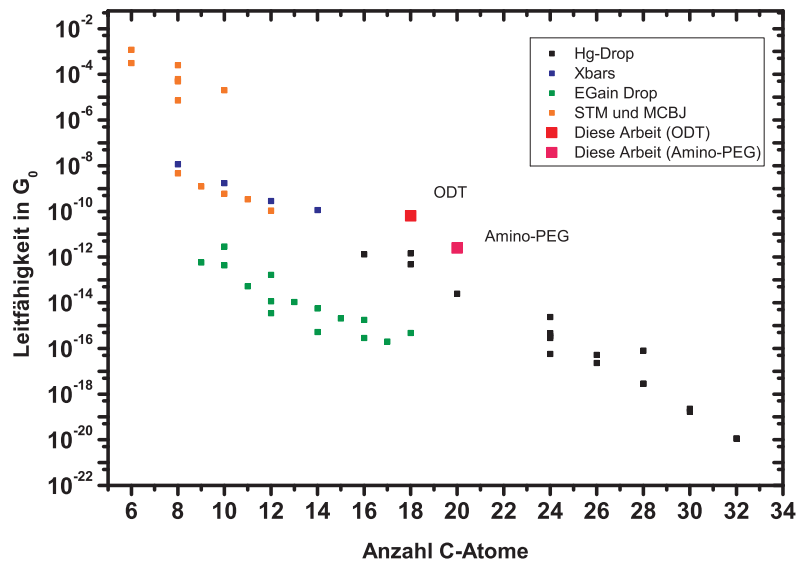


Abbildung 4.7: Angaben aus der Literatur und in dieser Arbeit gemessene Werte der Leitfähigkeit von Alkanethiolen. Unterschiedliche Messmethoden sind farblich getrennt dargestellt. Die Anzahl der C-Atome bezieht sich auf die komplette molekulare Brücke. Insbesondere bei Hg-Tropfen Experimenten besteht diese aus einer doppelten SAM. Es wurde nicht zwischen Mono- und Dithiolen unterschieden. Die Werte sind farblich unterteilt nach den Techniken MCBJ und STM [109, 112, 116, 117], Crossbar-Messungen [33], Tropfen-Elektroden Experimente mit Hg-Tropfen [7, 49, 104, 107] und mit EGaIn-Tropfen [47, 106].

niedriger als in anderen Arbeiten [51, 50]. Jedoch sollte erwähnt werden, dass bei der Ver-

wendung der MEA Chips in einem Experiment 64 Au-Molekül-EGaIn Brücken erstellt werden, während bei anderen Arbeiten dafür 64 Einzelexperimente erforderlich sind.

4.1.2 Oligopeptid SAMs in EGaIn-MEA Brücken

Biologische Moleküle haben das Potential komplexe Funktionen auszuführen [118, 119]. Insbesondere Proteine haben elektrische Eigenschaften, welche bisher jedoch nur im Ansatz verstanden sind [120]. Ein Weg, die Eigenschaften eines komplexen Systems zu erforschen, ist die Reduktion der Komplexität durch Untersuchung weniger komplexer Untereinheiten. Im Fall von Proteinen sind diese Untereinheiten Peptide und Aminosäuren. Daher ist die Untersuchung des Ladungstransports in Peptiden und deren Monolagen von großem Interesse [121, 122, 123]. Als Modellpeptide wurden in dieser Arbeit synthetisch hergestellte Ketten der Asparaginsäure (D) mit Kettenlänge 3 bis 6 untersucht. Um diese immobilisieren zu können, ist am C-Terminus ein Cystein (C) gebunden (CDDD, CDDDD, usw.). Über die Thiol-Gruppe des Cysteins lassen sich die Oligopeptide auf Goldoberflächen kovalent binden [124]. Die Asparaginsäure hat eine Carboxygruppe in der Seitenkette, was die Peptide hydrophil macht. Die Aminosäure Alanin (A) hingegen hat eine Methylgruppe in der Seitenkette und ist eher hydrophob. Daher wurde als weiteres Peptid noch die Sequenz CAAA untersucht. Alle Peptide wurden mit einer Reinheit von $> 90\%$ verwendet.

Eine Untersuchung dieser Moleküle in Tropfen-Elektroden-Experimenten setzt voraus, dass durch die Peptide eine dichte SAM auf Goldoberflächen gebildet wird. Daher wurde zunächst die SAM-Bildung des Peptids mit der Sequenz CDDD stellvertretend für alle hier verwendeten Peptide untersucht.

Alle Oligopeptide erwiesen sich als wasserlöslich. Die Abscheidung von SAMs wurde daher aus 1 mM Lösungen in Wasser durchgeführt. Zur Immobilisierung der Peptide auf Goldoberflächen wurden letztere zuerst in Aceton und Isopropanol gewaschen und anschließend mit kurzem Sauerstoffplasma gereinigt. Zur Abscheidung von Monolagen wurden die gereinigten Goldsubstrate bei Raumtemperatur in der Peptidlösung inkubiert. Dabei betrug die Inkubationszeit mindestens acht Stunden. Anschließend wurde das Substrat gewaschen und unter Argongas getrocknet (siehe auch Protokoll C auf S. 124).

Um die Bedeckung von Goldoberflächen zu evaluieren und die Schichtdicke der Monolagen abzuschätzen, wurde die Oberflächenplasmonresonanzspektroskopie (engl. *Surface Plasmon Resonance*, SPR) verwendet. Elektronenschwingungen in einem Festkörper (sog. Plasmonen), welche an der Oberfläche eines Festkörpers auftreten und deren longitudinale Schwingung parallel zur Oberfläche stattfindet, werden als Oberflächenplasmonen bezeichnet. Diese können unter bestimmten Bedingungen durch sichtbares Licht angeregt werden. Bei der SPR wird dies durch einen Laser erreicht, der unter dem Winkel der Totalreflektion an einer Goldoberfläche reflektiert wird. Als Messsignal dient die reflektierte Intensität. Im Winkelbereich der Totalreflektion wird ohne Oberflächenplasmonen eine konstante Reflexion erwartet. Durch die Anregung der Plasmonen wird jedoch bei einem bestimmten Resonanzwinkel ein Teil des Laserlichtes absorbiert. Die Brechzahl des Mediums in unmittelbarer Nähe der Oberfläche hat einen starken Einfluss auf die Anregung der Oberflächenplasmonen. So führt die Deposition einer zusätzlichen Schicht zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels. Bei der SPR kann zum einen aus der zeitlichen Veränderung der Reflexion während der Abscheidung eines Filmes die Depositionskinetik bestimmt werden. Des Weiteren kann aus der Verschiebung des Resonanzwinkels zwischen einer unbedeckten

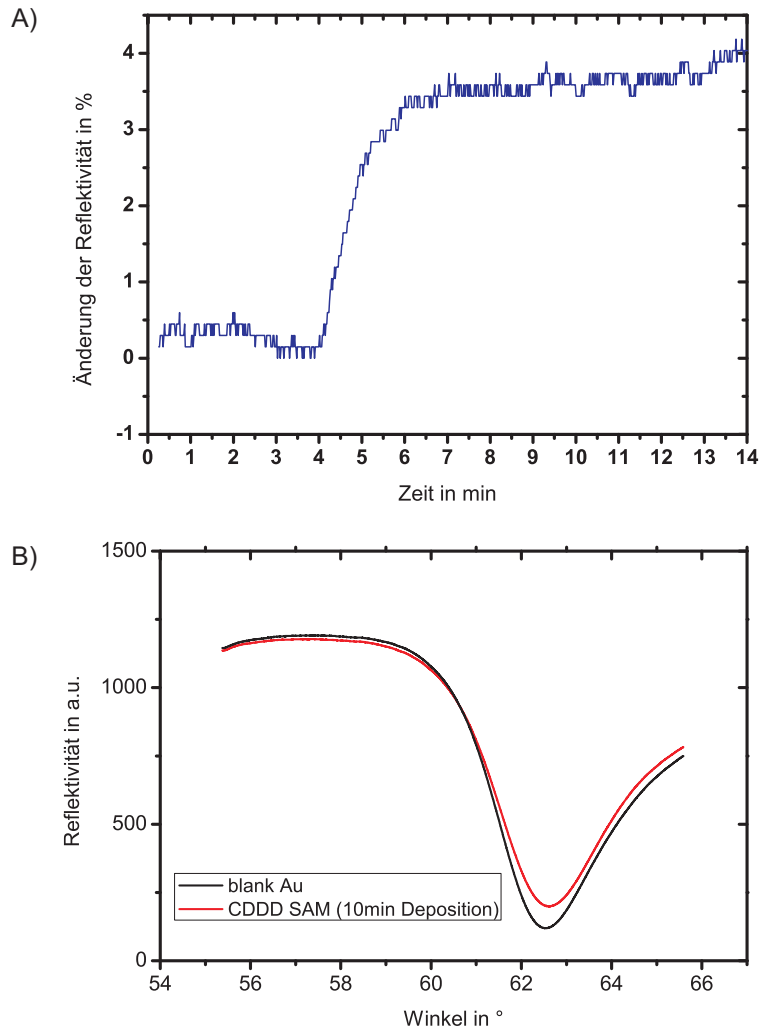


Abbildung 4.8: SPR Messungen mit CDDD SAMs auf Goldsubstraten. A) Zeitliche Veränderung des SPR Signals während der SAM Deposition. Ab Minute 4 wurde die Messzelle mit 1mM CDDD Lösung gespült. B) Winkelabhängigkeit des SPR Signals einer blanken Goldschicht (schwarze Linie) und derselben Schicht mit CDDD SAM (rote Linie). Es wurde eine Verschiebung des Minimums um 0,1° festgestellt.

Goldoberfläche und einer Oberfläche mit zusätzlicher Schicht die Schichtdicke errechnet werden.

Zur Messung wurde ein Goldsubstrat, wie oben beschrieben, gereinigt und die Reflektion im Winkelbereich der Totalreflektion gemessen. Dabei befand sich eine Flüssigkeitszelle auf dem Substrat und wurde permanent mit Wasser gespült. Durch Austausch des Wassers durch Moleküllösung kann die Abscheidung einer SAM auf der Oberfläche gestartet werden. Abbildung 4.8 A) zeigt den zeitlichen Verlauf der Reflektivität während der Deposition einer CDDD SAM. Zu Beginn der Messung wurde die Flüssigkeitszelle mit Wasser gespült. Ab Minute vier wurde das Wasser durch 1 mM CDDD-Lösung ausgetauscht. Es ist ein deutlicher Anstieg des Signals ab diesem Zeitpunkt zu erkennen. Nach wenigen Minuten ist der Großteil der Goldoberfläche mit Molekülen bedeckt und der steile Anstieg flacht deutlich ab. Auch nach Spülung der Messzelle mit Wasser verbleibt das Signal auf erhöht, darum wird davon ausgegangen, dass das Peptid die Oberfläche bedeckt und wie erwartet kovalent bindet. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde die Reflektivität in Abhängigkeit des Reflektionswinkels gemessen. Abbildung 4.8 B) zeigt den Verlauf für eine blanke Goldschicht und den Verlauf für die selbe Schicht mit CDDD SAM. Das Minimum der Kurven ist um 0.1° verschoben. Zur Abschätzung der Schichtdicke wurde die Software *Winspall 3.02* verwendet, welche auf der Webseite des Max-Planck-Institut Mainz kostenlos zur Verfügung steht¹. Sie erlaubt die Anpassung der Messkurven durch die Berechnung des theoretischen Verlaufs (vgl. auch Abbildung B5 und B6 in Anhang B5, S. 119). Aus den Fits der Kurven aus Abb. 4.8 B) wurde die Schichtdicke der CDDD SAM zu (1.8 ± 0.5) nm berechnet. Zur Überprüfung dieses Wertes wird die Peptidlänge anhand der Atombindungen abgeschätzt. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung hat eine Länge von 0.134 nm. Somit ergibt sich bei drei Bindungen pro Aminosäure eine Gesamtlänge von 1.6 nm für CDDD. Der durch SPR ermittelte Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit diesem Wert überein.

Des Weiteren wurden SAMs des CDDD durch AFM Messungen untersucht. Abbildung 4.9 A) zeigt eine AFM Aufnahme einer Goldschicht, welche bei kleiner Wachstumsrate (0.1 nm/s) aufgedampft wurde. Das langsame Aufdampfen führt zu vergleichsweise kleinen Kornstrukturen mit einem Durchmesser von 20-50 nm. In Abbildung 4.9 B) ist eine Goldschicht derselben Fabrikation mit CDDD SAM gezeigt. Da die Moleküllänge kleiner als die Korrugationen der Goldschicht ist, kann die SAM die Topographie nicht abdecken und die Kornstruktur bleibt erhalten. Jedoch sind weniger Details erkennbar und die einzelnen Strukturen erscheinen vergrößert. Diese Änderung der Morphologie wird als weiteres Indiz dafür gesehen, dass die Peptide eine SAM auf der Goldoberfläche bilden.

Um die Peptid SAM weiter zu evaluieren, wurden zyklische Voltammetrie Messungen vorgenommen². Dazu wurden CDDD SAMs auf Goldoberflächen abgeschieden und das elektrochemische Verhalten der SAM in Gegenwart einer Redoxsonde (Ferrozyanid) untersucht. Die Goldoberfläche dient als Arbeitselektrode bei der elektrochemischen Untersuchung der SAM. Es wurde ein an- und absteigendes Potential gegen eine Referenzelektrode (SCE) in 25 mM Lithiumperchlorat Lösung angelegt und die Stromantwort gemessen (vgl. Protokoll in Anhang C auf S. 124). Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. In Abbildung 4.10

¹<http://www.mpip-mainz.mpg.de/groups/knoll/software>

²Für Erleuterungen zur Zyklovoltammetrie mit Redoxsonden wird auf einschlägige Literatur verwiesen, wie beispielsweise *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* von A. Bard und L. Faulkner [125]

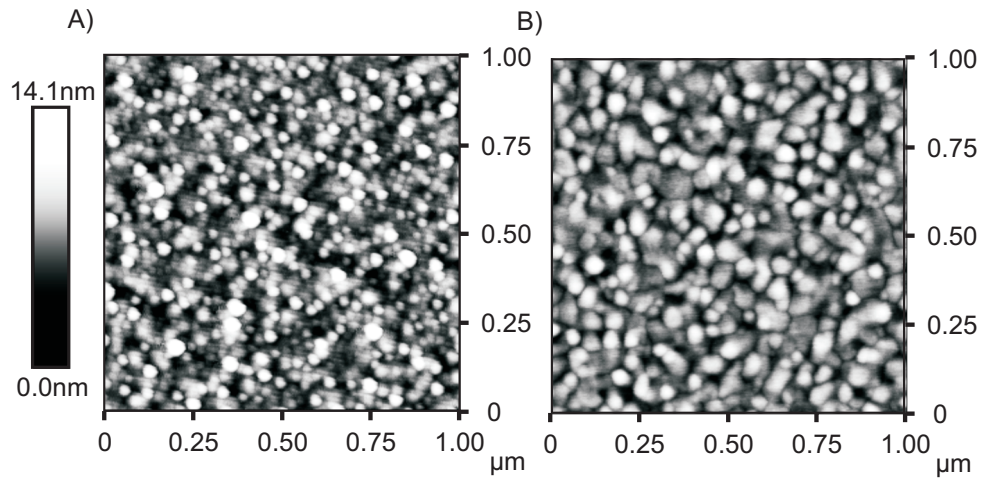


Abbildung 4.9: AFM Aufnahmen einer blanken Goldschicht und einer Goldschicht mit CDDD SAM (A). Durch die SAM wird die Morphologie der Oberfläche leicht verändert.

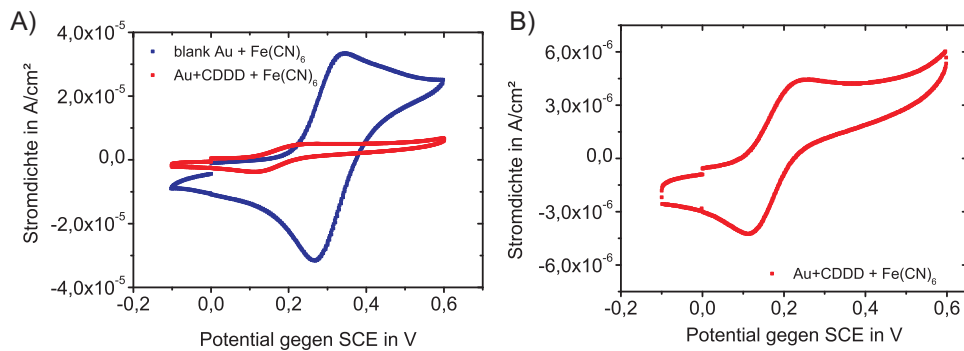


Abbildung 4.10: Zyklovoltammogramme von Goldfilmen mit und ohne CDDD SAM in Gegenwart von 2,5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (A). Durch die SAM werden die Redoxpeaks verringert. B) zeigt das Zyklovoltammogramm des Goldfilms mit CDDD SAM vergrößert. Auf Grund von Defekten in der SAM sind Redoxvorgänge noch möglich.

A) sind die Zyklovoltammogramme einer blanken Goldoberfläche und einer Goldoberfläche mit CDDD SAM in Gegenwart der Redoxsonde ($2.5 \text{ mM } Fe(CN)_6$) gezeigt. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} führt im Falle des blanken Goldfilms zu einem deutlichen Peak während des Potentialanstiegs. Bei absteigendem Potential ist der entsprechende Reduktionspeak von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu sehen. Die Ausbildung einer SAM führt zu einer deutlichen Reduktion der Peakhöhe. Dies zeigt, dass das Peptid die Oberfläche bedeckt und von der Lösung abschirmt. Auch wurde keine Desorption der Moleküle im untersuchten Potentialbereich gefunden. Durch Aufbringen einer CDDD SAM wird der Ladungstransfer der Redoxreaktion behindert. Abbildung 4.10 B) zeigt das Zyklovoltammogramm des Goldfilms mit CDDD SAM vergrößert. Es ist eine deutliche Verringerung der Stromstärke des Oxidations- und Reduktionspeaks im Vergleich zur unbedeckten Goldoberfläche zu sehen. Dass die Peaks nicht vollständig verschwinden, ist ein Resultat von Defekten in der SAM. An Defektstellen kann die Redoxsonde die Goldoberfläche erreichen, wodurch ein Ladungstransfer möglich wird. Auf Grund des qualitativen Kurvenverlaufs wird angenommen, dass in beiden Fällen lineare Diffusion der limitierende Faktor des Stroms war. Somit lässt sich aus dem Verhältnis der maximalen Ströme der Reduktionspeaks direkt der Anteil der Goldoberfläche bestimmen, welcher von der Redoxsonde erreicht wird. Es ergibt sich ein Anteil von 14%. Dies entspricht dem Anteil an Defekten in der CDDD SAM auf der Goldoberfläche. Dabei fließen Defekte, die kleiner als der Ionendurchmesser des $Fe(CN)_6$ sind, nicht mit ein. Bei der hier verwendeten Elektrolytkonzentration ($25 \text{ mM } LiClO_4$) wird der Ionendurchmesser zu 4.5 nm abgeschätzt.

Auf Grund der Untersuchungen an CDDD SAMs kann davon ausgegangen werden, dass die Peptide durch das oben beschriebene Protokoll eine Monolage auf Goldoberflächen formen, jedoch Defekte aufweisen. Die Untersuchung der Oligopeptide in Tropfen-Elektroden-Experimenten wurden analog zu der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Es wurden ausschließlich MEA Chips mit einer Passivierung aus Photolack (AZ5214) und Elektrodenöffnungen von $8, 10, 15$ und $20 \mu\text{m}$ verwendet. Da einige organische Lösungsmittel den Photolack angreifen können, wurden die Chips ausschließlich mit Wasser und kurzem Sauerstoffplasma gereinigt. Die Modifizierung der Elektrodenoberflächen wurden durch Inkubation der Chips in 1 mM Lösung der Peptide CDDD, CDDDD, CDDDDD, CDDDDDD und CAAA in Wasser erreicht. Die Inkubationszeit betrug mindestens acht Stunden. Eine längere Inkubationszeit zeigte keinen Einfluss auf die Messungen. Nach der Inkubation wurden die Chips gewaschen und unter Argongas getrocknet. Anschließend wurde ein EGaIn Tropfen auf die Elektrodenoberflächen abgesetzt und Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Auch hier wurden die vier möglichen Charakteristika Kurzschluss, kein Kontakt, stabiler Tunnelstrom oder instabiler Kurvenverlauf gesehen. Brücken mit stabilen Tunnelkurven wurden zehn Mal hintereinander gemessen. Es wurde eine große Variation der Stromstärke zwischen verschiedenen Brücken gefunden. In Abbildung 4.11 sind exemplarische $J-V$ Kurven zu allen Peptiden gezeigt. Zur Auswertung der Messungen wurde, ähnlich zu den Arbeiten von Thuo et al. [106], die Stromdichte bei 0.5 V betrachtet. Abbildung 4.12 zeigt die Verteilung der Stromdichte für die vier D-Peptide. Die linke Grenze der Histogramme stellt die Grenze der Messapparatur dar. Werte oberhalb von 10^2 A/cm^2 wurden als Kurzschlüsse angesehen und bei der Auswertung nicht berücksichtigt [106]. Jede Peptidevariante zeigt einen Peak der Verteilung bei $\approx 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Bei den Peptiden CDDD, CDDDD und CDDDDD wurde ein weiterer Peak bei $\approx 3.2 \cdot 10^1 \text{ A/cm}^2$ gefunden. Durch Anpassung von Gauss-Funktionen wurden

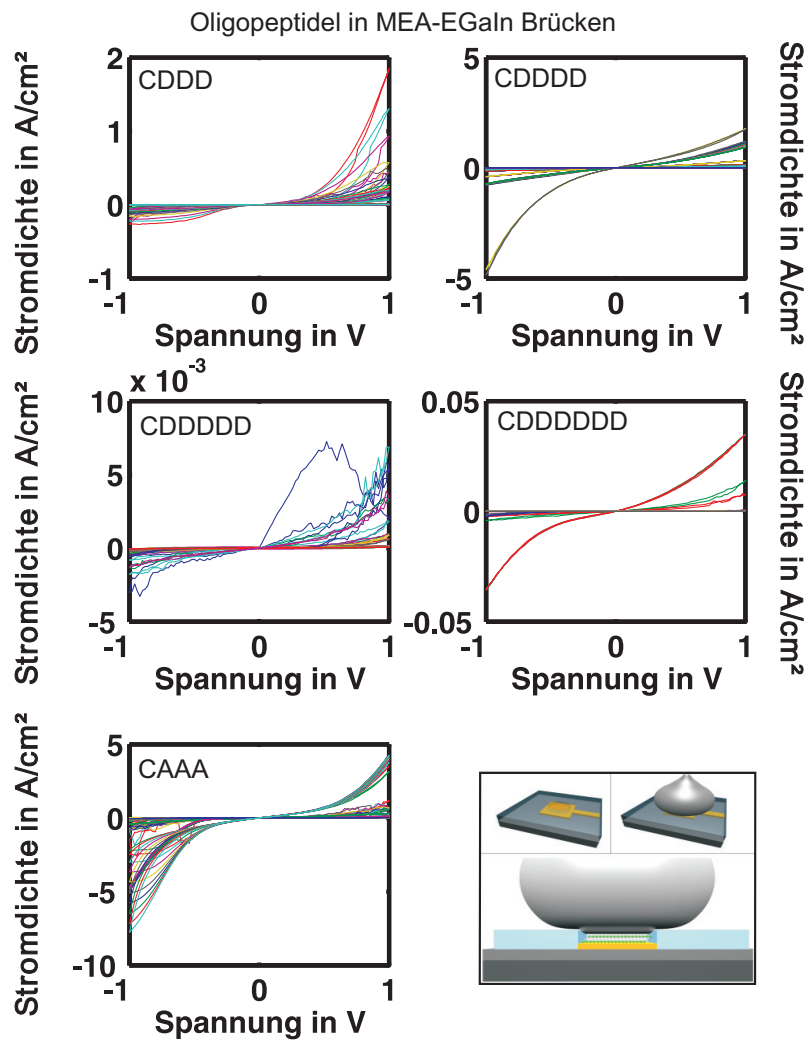


Abbildung 4.11: Exemplarische J - V Kurven aus Tropfen-Elektroden-Experimenten mit Oligopeptiden. Gezeigt sind Messkurven, die als Tunnel-Kontakt eingestuft wurden.

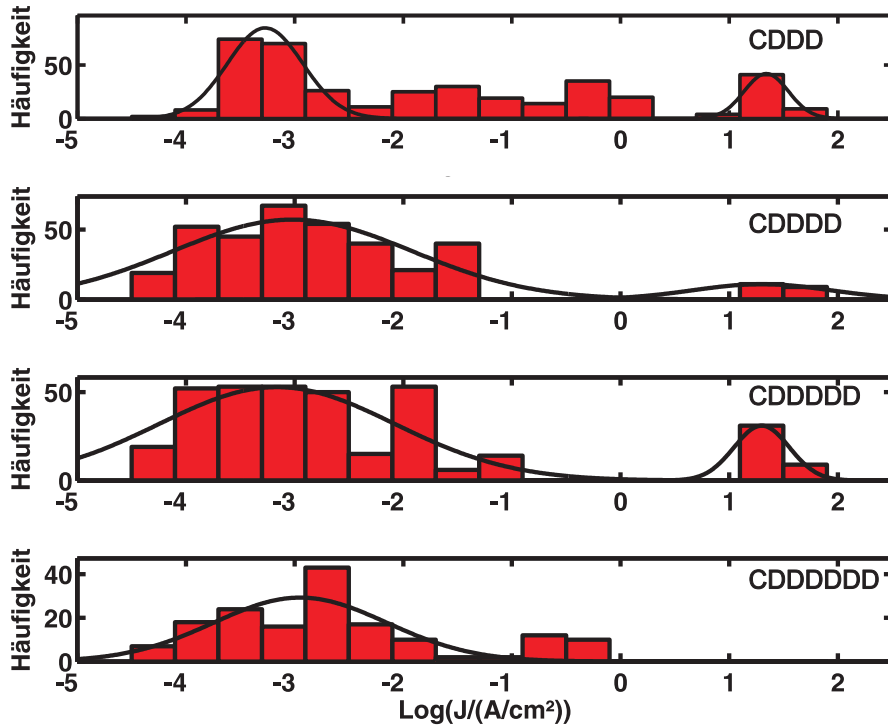


Abbildung 4.12: Verteilung der Stromdichte bei 0.5 V durch SAMs verschiedener D-Peptide.

die Peakpositionen bestimmt. Der zweite Peak bei $\approx 3.2 \cdot 10^1 \text{ A/cm}^2$ wird Au-SAM-EGaIn Brücken zugeschrieben, bei welchen die Mehrzahl der Moleküle flach auf der Goldoberfläche liegen. Dadurch wird die effektive Peptidschicht deutlich dünner, was zu einer erhöhten Stromstärke des Tunnelstroms führt. Auch ist im Fall von liegenden Peptiden die effektive Schichtdicke unabhängig von der Moleküllänge. Eine solche Konfiguration hat eine große Wahrscheinlichkeit Kurzschlüsse auszubilden. Dies zeigt sich darin, dass die Peakhöhe relativ klein ausfällt. Die größeren Peaks bei $\approx 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ resultieren hingegen aus dichteren Monolagen mit besserer Ordnung. Jedoch deutet die sehr breite Verteilung und die ähnliche Position dieser Peaks unabhängig von der Länge der Moleküle darauf hin, dass auch die besseren Monolagen keinen hohen Grad der Selbstorganisation erreichen, wie es beispielsweise bei Alkanthiolen der Fall ist. Der Anteil ungeordneter Moleküle in den SAMs dominiert somit die Brücken. Die hohe Variation der Messergebnisse ist ein weiteres Indiz für eine geringe Organisation der Peptidschicht.

Zum weiteren Vergleich wurde das Peptid CAAA in Tropfen-Elektroden Brücken untersucht. In Abbildung 4.13 ist das entsprechende Histrogramm der Stromstärke bei 0.5 V dargestellt. Auch hier wurden zwei Peaks und eine sehr breite Verteilung der Messwerte

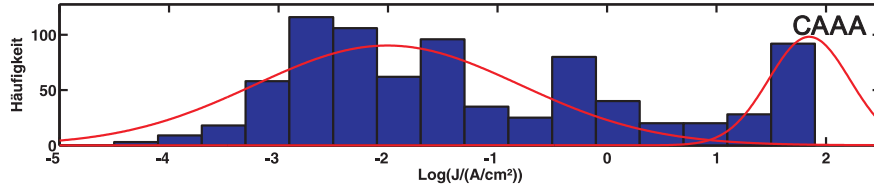


Abbildung 4.13: Verteilung der Stromdichte bei 0.5 V durch SAMs des Peptids CAAA.

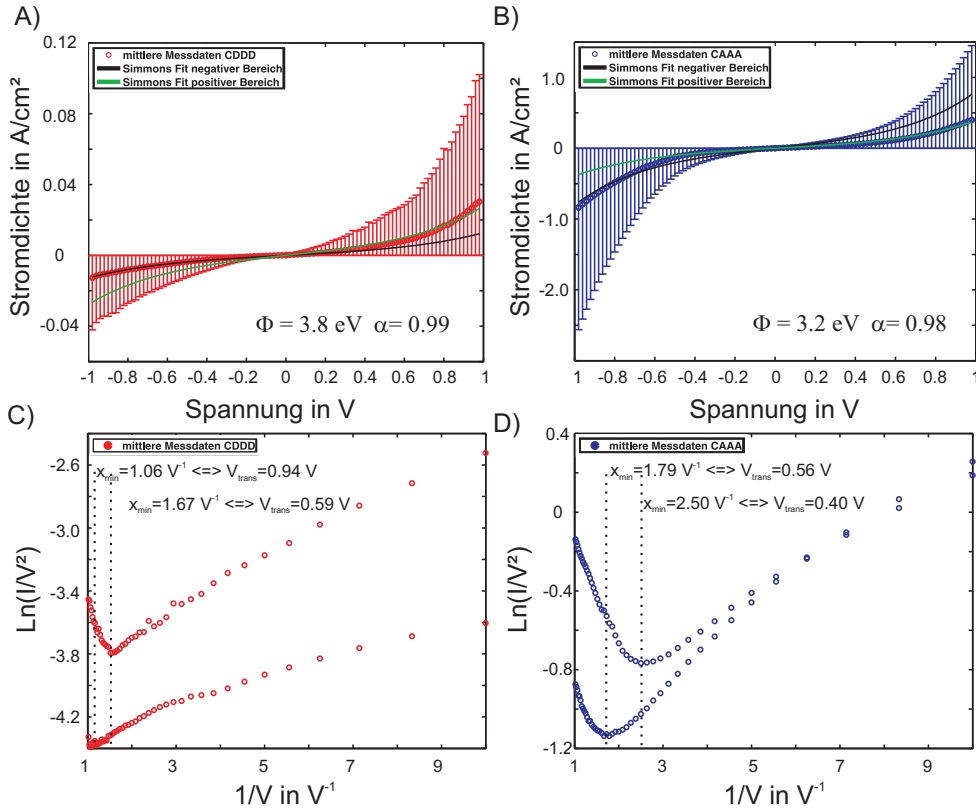


Abbildung 4.14: Gemittelte J-V Kurven der Peptide CDDD (A) und CAAA (B) aus Tropfen-Elektroden Experimenten. Auf Grund der starken Asymmetrie der Messkurven konnten diese nur im positiven und negativen Bereich separat durch das Simmons Modell angepasst werden. C) und D) zeigen TVS Darstellungen der Messdaten aus A) und B).

gefunden. Die rote Kurve zeigt zwei angepasste Gauss-Funktionen zur Bestimmung der Peakpositionen. Ähnlich wie bei den D-Peptiden ist der linke Peak bei $\approx 1 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ das Resultat von SAMs mit mittlerer Ordnung, während der rechte Peak vermutlich von flach liegenden Molekülen stammt.

Auf Grund der Invarianz der Peaks der D-Peptide gegenüber der Peptidlänge und der hohen Variation der Messergebnisse wird angenommen, dass die effektive Schichtdicke der SAMs für alle D-Peptide gleich war. Als Ursache wird eine geringe Ordnung der Monolagen und eine hohe Anzahl an Defekten gesehen. Nur bei aufrecht stehenden Molekülen findet der Ladungstransport entlang der gesamten Moleküllänge statt. Im Fall von liegenden Molekülen tunneln Ladungsträger nur durch einen Teilabschnitt. Da die I-V Messungen lediglich den durchschnittlichen Ladungstransport der gesamten Brücke widerspiegeln, ist die effektive Schichtdicke für die Stromstärke entscheidend. Im direkten Vergleich ist die Stromdichte bei CAAA etwa eine Größenordnung über den D-Peptiden. Dies könnte grundsätzlich an einer unterschiedlichen Leitfähigkeit des Rückgrats der Aminosäuren D und A liegen, jedoch wird dies nicht durch andere Arbeiten gestützt. Eine andere Erklärung ist die Seitenkette der Asparaginsäure. Durch die negative Ladung der Carboxygruppe wird eine zusätzliche Potentialbarriere erzeugt, welche den Ladungstransport beeinflusst. Die Methylgruppe des Alanin hingegen ist vergleichsweise neutral, sodass in diesem Fall ein leicht höherer Strom zustande kommt [126]. Ebenso wahrscheinlich ist es, dass sich im Fall von CAAA die Selbstorganisation der SAM leicht von den D-Peptiden unterscheidet und die effektive Schichtdicke der CAAA SAM dünner ausfällt und somit ein höherer Tunnelstrom zustande kommt.

Auf Grund der Peakposition in den Histogrammen lässt sich eine mittlere Leitfähigkeit pro Molekül abschätzen. Unter der Annahme einer mittleren Packungsdichte von $3.7 \cdot 10^{12}$ Molekülen/ cm^2 [127] ergeben sich die Werte $5 \cdot 10^{-12} G_0$ für CDDD und $7 \cdot 10^{-11} G_0$ für CAAA. Damit liegt die Leitfähigkeit knapp unter den Werten für die im vorangegangenen Abschnitt gezeigten Alkanthiole (vgl. Abbildung 4.7). Jedoch geben andere Arbeiten die Leitfähigkeit kürzerer Peptide (Kettenlänge 3 und 4) und anderen Sequenzen im Bereich 10^{-5} bis $10^{-7} G_0$ an [126, 128, 129]. Dieser deutliche Unterschied hat verschiedenen Ursachen. Zum einen ist die effektive Schichtdicke der hier verwendeten SAMs nicht genau bekannt. Weiterhin schwanken die Angaben zur Packungsdichte der Peptide über ein bis zwei Größenordnungen [127, 130]. Der größte Einfluss wird dem Kontakt zwischen Peptid und Elektrode zugeordnet. Die hier untersuchten Peptide sind am C-Terminus über das Thiol kovalent an die Goldelektrode gebunden, während der N-Terminus über Van-der-Waals Kräfte mit der EGaIn Elektrode interagiert. Die in anderen Arbeiten gemessenen Leitfähigkeiten wurden in Konfigurationen bestimmt, bei denen die Peptide beidseitig kovalent an die Elektroden gebunden waren. Chen et al. haben gezeigt, dass dies zu Unterschieden mehrerer Größenordnungen in der Leitfähigkeit führt [16]. Zudem wurden die Vergleichswerte in Punktkontakt-Methoden gemessen. Auf Grund von Abweichungen im Bildladungspotential zwischen Punkt- und Flächenkontakten ist hier ebenfalls eine Abweichung der Leitfähigkeiten zu erwarten [114]. Eine Messung von Multilagen wird in dieser Arbeit ausgeschlossen, da die Peptid SAMs gründlich gespült wurden. Weiterhin belegen die SPR Daten, dass durch intensives Spülen keine Moleküle abgelöst werden konnte.

Um die Peptide weiter zu vergleichen, sind in Abbildung 4.14 A) und B) die gemittelten J - V Kennlinien zu den Peptiden CDDD und CAAA dargestellt. Die Graphen zeigen die mittleren Messwerte mit Fehlerbalken und jeweils zwei Anpassungen der Messdaten ge-

mäß dem Simmons-Modell. Abbildung 4.14 C) und D) zeigen die TVS Graphen zu den jeweiligen Kurven aus A) und B). Die Kennlinien zeigen deutliche Asymmetrien zwischen negativem und positivem Spannungsbereich, was mit Ergebnissen anderer Arbeiten übereinstimmt [126, 128]. Die Ursache wird hauptsächlich in den unterschiedlichen Bindungen der Peptide zu der Goldelektrode bzw. dem EGaIn Tropfen gesehen. Die Anpassung der Kurven durch das Simmons-Modell wurde auf Grund der Asymmetrie für den negativen und positiven Bereich getrennt durchgeführt. Im Vergleich zu Alkanthiolen wurde ein deutlich höherer Alpha-Wert ($\alpha \approx 1$) gefunden. Ebenfalls ist die Barrierenhöhe mit 3.8 eV für CDDD und 3.2 eV für CAAA größer als bei Alkanthiolen. Auch ist ein qualitativer Unterschied im Verlauf von CDDD und CAAA zu erkennen. Dieser wird auf die unterschiedlichen Seitengruppen des Alanin und der Asparaginsäure zurückgeführt.

In der TVS Darstellung ist ein deutlicher Knick in den Messkurven zu erkennen. Dies entspricht einem Übergang vom direkten Tunneln zum Fowler-Nordheim-Tunneln. Der unterschiedliche Verlauf zwischen positivem und negativem Bereich der J - V Kurven wird in dieser Darstellung besonders deutlich. Auch wenn das Modell nach Simmons teilweise deutlich von den Messdaten abweicht, wird für die hier untersuchten Aminosäuren A und D direktes Tunnel als dominanter Ladungstransport angesehen.

4.2 PEDOT:PSS als flexibles Interface

Eine Ursache für hohe Schwankungen in Tropfen-Elektroden-Experimenten ist eine variierende Kontaktfläche zwischen Elektrode und SAM. Für besseren Kontakt wird eine flexible und leitfähige Zwischenschicht aus leitfähigem Polymer vorgeschlagen. Poly (3,4 ethylenedioxy-thiophene), chemisch dotiert mit Poly (StyreneSulfonate) (PEDOT:PSS), wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, da er sich leicht prozessieren lässt und zudem eine hohe Leitfähigkeit aufweist. Auch wurde PEDOT:PSS bereits erfolgreich als Interface zwischen Elektroden und SAMs organischer Moleküle verwendet [33, 131, 132].

4.2.1 Morphologie von PEDOT:PSS

PEDOT:PSS ist kommerziell erhältlich. Unter dem Produktnamen *Clevios* wird es von H.C. Starck vertrieben [36] und ist in verschiedenen Varianten verfügbar. Es wird in wässriger Lösung geliefert und lässt sich durch Rotationsbeschichtung auf Substrate aufbringen. Für die hier gezeigten Versuche wurden die Varianten *Clevios P* und *Clevios PH1000* verwendet. *Clevios P* hat laut Datenblatt eine Leitfähigkeit von 10 S/cm , während die Leitfähigkeit von *Clevios PH1000* um Größenordnungen darüber liegen soll³.

Alle PEDOT:PSS Filme wurden durch Rotationsbeschichtung und anschließendes Ausheizen erstellt (s. Protokoll in Anhang C, S.124). Anhand von Bruchkanten wurden Querschnitte der Schichten elektronenmikroskopisch untersucht und die Schichtdicken bestimmt. Über die Rotationsgeschwindigkeit beim Beschichten war eine Einstellung der Schichtdicke in einem Bereich von 80- 120 nm möglich. Um dünnere Schichten zu erhalten, wurde die wässrige PEDOT:PSS Lösung in Methanol in den Verhältnissen 2:1, 1:2 und 1:3 verdünnt. Dadurch wurden Schichtdicken bis unterhalb von 30 nm möglich (vgl. Schichtdicken-Graph in Abb. B7 in Anhang B, S.120).

PEDOT:PSS Schichten können bis zu einem bestimmten Grad die Topographie einer Oberfläche adaptieren. In Abbildung 4.15 A) ist eine REM Aufnahme einer PEDOT:PSS Schichte auf einem Kontaktpad gezeigt. Das Kontaktpad besteht aus Gold und ist 40 nm hoch. Der Polymer kann dieser Struktur problemlos folgen. In Abbildung 4.15 B) ist eine PEDOT:PSS Schicht auf einer mit Nanosäulen⁴ modifizierten Elektrode gezeigt. Das Aspektverhältnis der Nanosäulen ist deutlich größer als bei einem Kontaktpad. Der Polymer kann dieser Korrugation nicht mehr folgen und es kommt zu einer teilweisen Planarisierung. Es ist fragwürdig, inwieweit dieser Effekt auch auf atomare Skalen übertragen werden kann. Jedoch zeigen die Aufnahmen, dass PEDOT:PSS Schichten das Potential besitzen, eine flexible Zwischenschicht zu bilden und evtl. Defekte auszugleichen.

Des Weiteren wurde die Oberfläche der Schichten durch AFM untersucht. In Abbildung 4.16 ist eine exemplarische AFM Aufnahme einer 120 nm dicken PEDOT:PSS Schicht gezeigt. Die Aufnahme ist repräsentativ für alle untersuchten Schichten. Es wurde kein Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit zwischen verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten oder Verdünnungen festgestellt. Zur qualitativen Auswertung der Rauigkeit wurde neben dem RMS-Wert auch die effektive Oberflächenvergrößerung bestimmt. Die Ergeb-

³Die Leitfähigkeit von *Clevios PH1000* wird vom Hersteller zu 900 S/cm angegeben, wenn 5% Dimethylsulfoxid (DMSO) zugemischt wird. Jedoch werden keine Angaben zur Leitfähigkeit ohne DMSO gemacht.

⁴Gold-Nanosäulen wurden in anodisierten Aluminiumoxid Substraten entsprechend [133, 134] erstellt. Die Säulen hatten eine durchschnittlichen Durchmesser, Höhe und Abstand von 50, 200 bzw. 30 nm.

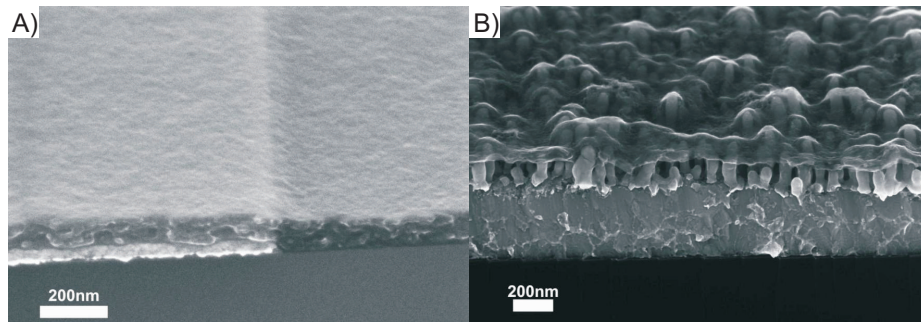


Abbildung 4.15: REM Aufnahmen von PEDOT:PSS Dünnschichten. A) zeigt eine 110 nm dicke *Clevios P* Schicht auf einem Kontaktpad. B) zeigt eine 121 nm dicke *Clevios P* Schicht auf Nanosäulen. Beide Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 60° aufgenommen.

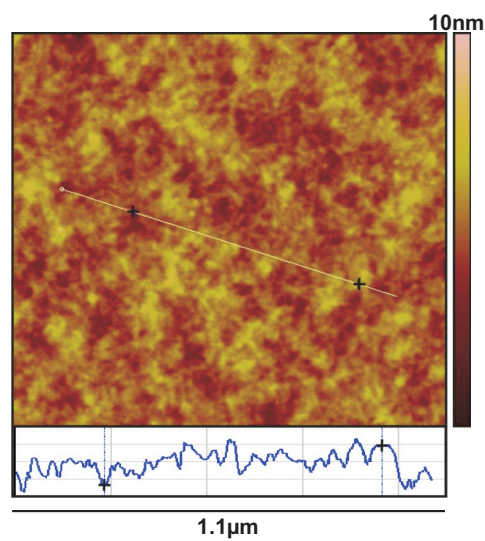


Abbildung 4.16: AFM Aufnahme eines durch Rotationsbeschichtung aufgetragenen PEDOT:PSS Films. Das Höhenprofil entlang einer ausgewählten Linie ist ebenfalls dargestellt. Der vertikale Abstand zwischen den Markierungen beträgt 2.3 nm.

Schichtdicke in nm	RMS in nm auf $5 \times 5 \mu\text{m}^2$	RMS in nm auf $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$	Oberflächenver- größerung in %
120	0.83	0.80	0.45
85	0.77	0.72	0.33
77	0.99	0.76	0.51
28	1.02	1.00	0.69

Tabelle 4.1: Oberflächenrauigkeit von PEDOT:PSS (*Clevios P*) Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

nisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wurde keine Abhängigkeit der Rauigkeit von der Schichtdicke oder der Verdünnung festgestellt. Ebenso sind die RMS Werte unabhängig von der Größe der untersuchten Fläche. Die Oberflächenrauigkeit der PEDOT:PSS Schichten entsprechen der von aufgedampften Goldschichten [135, 136, 137]. Die AFM Aufnahmen weisen laut [26] auf eine kristalline Struktur der Schichten hin, was charakteristisch für leitfähige Polymere mit hohem Molekulargewicht ist. Aus technologischer Sicht sind PEDOT:PSS Schichten somit geeignet, flexible Kontaktschichten zwischen Molekülen und Metallelektroden zu bilden.

4.2.2 PEDOT in EGaIn-MEA Brücken

Zur Untersuchung von PEDOT:PSS wurde der Elektrodenbereich von MEA Chips mit dem leitfähigen Polymer beschichtet. Zum Aufbringen der Schichten wurde das Protokoll aus Anhang C (S.124) zur Rotationsbeschichtung verwendet. Auch die vergleichsweise hohen Kanten der Passivierung der MEA Chips wurden problemlos vom PEDOT:PSS bedeckt. Analog zu der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde anschließend ein Tropfen EGaIn auf den Elektrodenbereich abgesetzt. In Abbildung 4.17 A) ist das System schematisch dargestellt. Die elektrische Charakterisierung der so erstellten Au-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken zeigte deutlich nichtlineare I-V Kurven. Abbildung 4.17 B) zeigt exemplarische I-V Kurven von einem $12 \mu\text{m}$ MEA, welcher mit 107 nm *Clevios P* beschichtet wurde. Neben dem nichtlinearen Verhalten wurde in den ersten beiden Messzyklen von Messungen einer jeden Elektrode ein zusätzlicher Peak gefunden (Abb.4.17 hell- und dunkelgrüne Daten). Dieser flachte jedoch schon beim zweiten Durchgang ab und trat anschließend nicht mehr auf. Auch andere *Clevios* Varianten zeigten das gleiche Verhalten. Es wird angenommen, dass oxidative Prozesse an der PEDOT:PSS - EGaIn Kontaktfläche diese Peaks hervorrufen.

Der Kontakt zwischen PEDOT:PSS und Gold wird als ohmsch eingestuft (siehe Kapitel 6.1, S. 77). Daher wird als Ursache der nichtlinearen Kennlinien die Kontaktfläche zwischen EGaIn und PEDOT:PSS gesehen. Der Unterschied der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS und EGaIn führt zu einem nicht-ohmschen Kontakt. Zwar ist der Verlauf der I-V Kurve nicht der eines Schottky-Kontaktes, jedoch führt der Materialunterschied zu einem leicht gleichrichtenden Verhalten.

Neben Au-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken wurden auch Au-SAM-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken untersucht, um die Eignung von PEDOT:PSS als Kontaktvermittler zu evaluieren. Es wurden MEAs mit ODT und Amino-PEG SAMs beschichtet und anschließend eine PE-

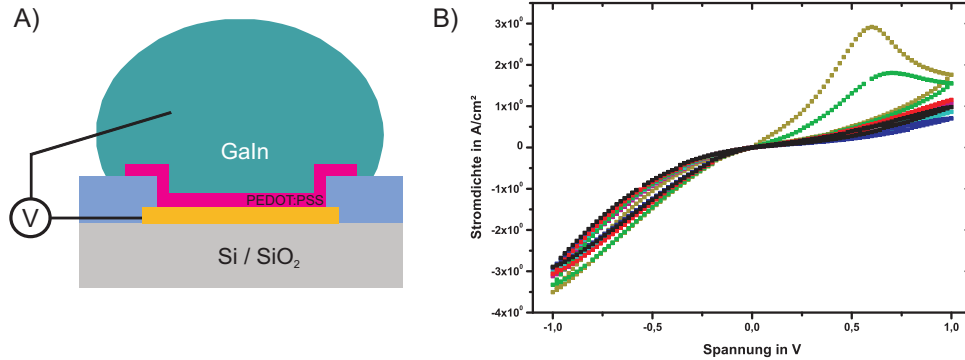


Abbildung 4.17: A) Schematische Darstellung der Au-PEDOT:PSS-EGaIn Brücke auf MEA Chips. B) Gemessene Stromdichte einer Au-PEDOT:PSS-EGaIn Brücke auf einem 12 μm MEA Chip.

DOT:PSS (*Clevios P*) Schicht aufgebracht und ein Tropfen EGaIn abgesetzt. Im Gegensatz zu Messungen ohne PEDOT:PSS Schicht wurden keine Elektroden ohne Kontakt oder mit Kurzschluss gefunden. Somit zeigten alle Elektroden der MEA Chips die gleiche I-V Charakteristik. In Abbildung 4.18 A) und B) sind exemplarische I-V Kurven dieser Systeme gezeigt. Grundsätzlich wird eine Überlagerung aus der in Abb. 4.17 B) gezeigten I-V Kurve und einer Tunnel-Charakteristik für die Au-SAM-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken erwartet. Jedoch dominiert der EGaIn-PEDOT:PSS Kontakt die Brücke, sodass keine S-Form eines Tunnelstroms erkennbar ist.

Des Weiteren wurde die Stromdichte der Messungen verglichen (siehe Abbildung 4.18 C)). Durch Beschichtung der MEAs mit SAMs wird die Stromdichte abgesenkt. Da in allen Fällen die Stromdichte unterhalb des Grenzwertes für Kurzschlüsse liegt, können letztere ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss der PEDOT:PSS Schicht auf die Fluktuationen der Messungen zu überprüfen, wurde die Stromdichte der verschiedenen Experimente bei 0.5 V verglichen. Als Maß für die Fluktuationen eines Systems wurde das Verhältnis der Standardabweichung zum Mittelwert betrachtet. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse aufgelistet. Die PEDOT:PSS Schicht führt zu einer Verringerung der Variationen bei den Messungen um einen Faktor 2 bis 3. Das Tropfen-Elektroden-Experiment mit SAM+PEDOT:PSS zeigte, abgesehen von den Kontrollmessungen, die geringsten Variationen. Daher wird davon ausgegangen, dass sich das PEDOT:PSS sehr gut an die SAM Oberfläche anpassen kann und somit nur geringe Variationen in der effektiven Kontaktfläche entstehen.

Grundsätzlich war es somit möglich, die Fluktuationen in den Messungen durch das Einbringen einer PEDOT:PSS Schicht deutlich zu reduzieren. Jedoch verhindert der nicht ohmsche PEDOT:PSS-EGaIn Kontakt eine weitergehende Analyse des Ladungstransports.

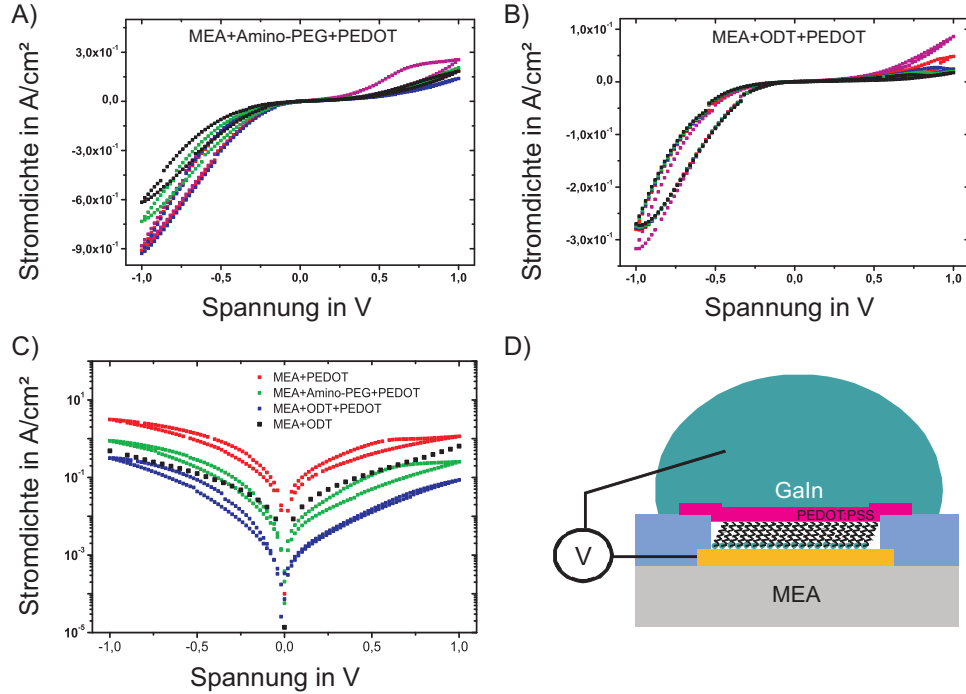


Abbildung 4.18: A) - B) J-V Kurven von Au-SAM-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken. Die SAMs wurden durch ODT und Amino-PEG gebildet. C) Die Stromdichte wird durch die SAMs deutlich verringert. Jedoch sind die Tunnelkurven von dem nichtlinearen Verhalten des EGaIn-PEDOT:PSS Kontakt überlagert. Zum Vergleich ist ebenfalls die Stromdichte von MEA-ODT-EGaIn Brücken dargestellt. D) Schematische Darstellung einer Au-SAM-PEDOT:PSS-EGaIn Brücke.

Brücke	Fluktuationen in %
ODT	228
Amino-PEG	166
PEDOT:PSS	71
SAM-PEDOT:PSS	41
(ohne)	23

Tabelle 4.2: Fluktuationen der Messwerte verschiedener Au-X-EGaIn Brücken (X: Material in der Brücke) in Tropfen-Elektroden-Experimenten. Als Maß wurde das Verhältnis von Standardabweichung und Mittelwert der Stromdichte bei 0,5 V verwendet.

5 Sub- μm PALO Crossbar-Strukturen

Die im Folgenden dargestellte Herstellung von gedruckten Crossbarstrukturen basiert auf dem von Shimizu et al. gezeigten PALO Prozess [92]. Grundlegende Idee ist die Strukturierung eines Metallfilms auf einem wasserlöslichen Polymer als Opferschicht. Durch Auflösen des Polymers lässt sich der Metallfilm vom Ursprungswafer ablösen und ein Transfer auf eine Zieloberfläche durchführen. Dies wurde bereits erfolgreich zum Drucken von Crossbarstrukturen im μm -Bereich gezeigt [138]. Die beidseitige Kontaktierung einer Molekülmonolage verbleibt jedoch problematisch, da die atomare Rauigkeit eines Goldfilms zu Defekten in der Monolage führt. Generell lässt sich über die Abmessungen der Leiterbahnen eines Crossbars die Kontaktfläche der Kreuzungspunkte vorgeben. Durch Miniaturisierung der Drucktechnik wird eine weitere Skalierbarkeit dieser Fläche erreicht und die Anzahl involvierter Moleküle bestimmt. Ebenso ist bei kleineren Flächen die Wahrscheinlichkeit eines Defektes verringert. Des Weiteren bekommt das Drucken von Metallfilmen durch die Kombination mit der *Next-Generation* Technologien NIL das Potential eine zukunftssträchtige Technik zu werden.

Die Etablierung des PALO Prozesses in Kombination mit NIL stellte eine wissenschaftliche und technische Herausforderung dar. Die Realisierung bestand im Wesentlichen aus folgenden Punkten:

- Herstellung eines NIL Molds mit passendem Elektroden Layout für PALO Crossbarstrukturen im Nanobereich
- Etablierung eines NIL-Prozesses auf einer wasserlöslichen Schicht
- Konformale Annäherung von Bottom- und Top-Elektrode beim Drucken von Crossbarstrukturen

Diese Schritte werden im Folgenden dargestellt. Durch den PALO Prozess ist es notwendig Bottom- und Top-Elektroden separat herzustellen, wobei nur die Top-Elektrode auf einer wasserlöslichen Schicht prozessiert wird. Die Integration von funktionalem Material in die Kreuzungspunkte wird im darauf folgenden Abschnitt behandelt.

5.1 Herstellung eines nanoimprint Molds für PALO Strukturen

Mit Hinblick auf potentielle spätere Anwendungen wurde UV-NIL gegenüber der T-NIL bevorzugt, da mit ihr höhere Durchsatzraten erreicht werden können. Ebenso werden damit thermische Effekte ausgeschlossen, welche häufig schädlich für organische und biologische Moleküle sind. Als Moldmaterial wurde SiO_2 gewählt, da es das gängigste Material für

die UV-NIL ist. Zur Herstellung von SiO_2 -Molds wurde auf einen bekannten Prozess zurückgegriffen. In Abbildung 5.1 ist dieser schematisch dargestellt. Ein SiO_2 -Wafer dient als Substrat und wird mit 10 nm Chrom beschichtet um elektrische Leitfähigkeit für den EBL Prozess zu gewährleisten. Als Lack wird PMMA verwendet und durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die eigentliche Strukturierung der PMMA-Schicht geschieht durch EBL. Bei der anschließenden Entwicklung werden die geschriebenen Bereiche entfernt (Negativ-Prozess). Eine kurze Behandlung durch RIE mit Sauerstoffplasma entfernt letzte Rückstände des Lacks am Boden der Strukturen. Das PMMA dient als Ätzmaske beim folgenden RIBE mit Ar , wodurch die Strukturen in die Chromschicht übertragen werden. Die Chromschicht wiederum wird als Ätzmaske verwendet, um durch RIBE mit CF_4 die Strukturen in das SiO_2 zu übertragen. Abschließend wird die Chromschicht durch nasschemisches Ätzen entfernt. Die detaillierten Prozessparameter finden sich im Anhang C auf S.128.

Zur Strukturierung mittels EBL muss ein Layout der Elektrodenstrukturen erstellt werden.

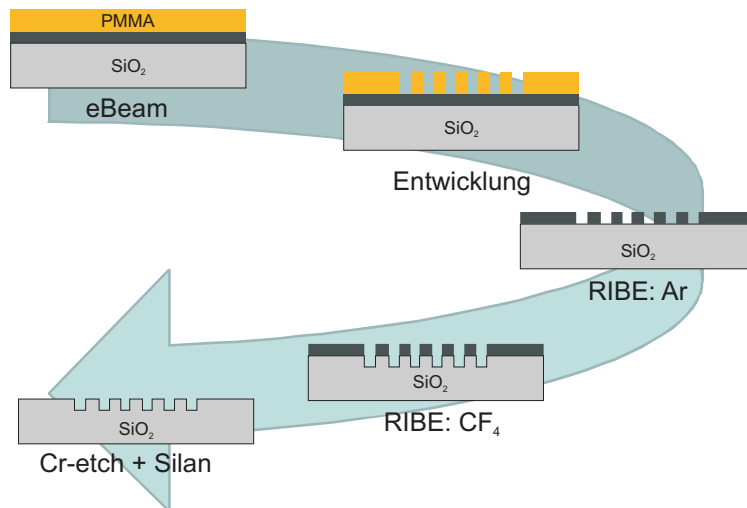


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses einer NIL-Mold. Das Substrat ist ein SiO_2 -Wafer, auf den eine 10 nm Chromschicht aufgedampft wird, um elektrische Leitfähigkeit für die folgende EBL zu gewährleisten. Als Lack wird PMMA verwendet und durch EBL strukturiert. Durch Entwicklung in Entwicklerflüssigkeit und anschließendes Ätzen mit RIBE werden die Strukturen in das Siliziumoxid übertragen. Abschließend wird die Chromschicht entfernt und der Mold silanisiert.

In ersten Versuchen mit einem bereits vorhandene Layout¹ wurden die speziellen Anforderungen an ein Elektrodendesign ermittelt, welche zur Herstellung von PALO Crossbar-

¹Im sog. *Nano Architecture Lab* (NAL) wurde in Kooperation mit dem Institut für Festkörperforschung (IFF) in einem anderen Zusammenhang ein Layout für Crossbar-Strukturen entwickelt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. In Anlehnung an diese Kooperation wird das Design hier als „NAL-Layout“ bezeichnet (vgl. Anhang B Abb. B8).

Strukturen durch NIL dienen sollen. Ein neues Layout wurde mit Hilfe der Software *CleWin4* (*Phoenix Software*) erstellt (vgl. Anhang Abbildung B9). Es beinhaltet Felder paralleler Leiterbahnen mit Breiten von 50 nm, 100 nm, 200 nm und 300 nm (*halfpitch*) und deren Zuleitungen. Die Felder bestehen aus einer einzelnen oder zwei, vier oder acht parallelen Leiterbahnen (im Folgenden als 1, 2, 4 oder 8-Bit bezeichnet). Die Zuleitungen verbreitern sich bis auf $1\text{ }\mu\text{m}$ und gehen dann in quadratische Kontaktflächen von $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ über (sog. *Bondpads*). Der Übergang zu den Kontaktflächen ist fließend. Dies ist relevant, um das Layout auch für andere Drucktechniken verwendbar zu machen (insbesondere nTP), da 90° Winkel dort anfällig für Defekte beim Transfer sind. Der größte Teil der Zuleitungen wird nicht über NIL erstellt, sondern in einem separaten PL Prozess hinzugefügt. Damit werden Lackfluss-Probleme bei der NIL vermindert. Größere Strukturen brauchen mehr Lackvolumen um komplett gefüllt zu werden. Da jedoch zur Herstellung von Nanostrukturen eine dünne Lackschicht benötigt wird, lassen sich große und kleine Strukturen auf einem Mold nur schwer vereinen. Das Layout für die PL beinhaltet außerdem noch Zuleitungen für die Top-Elektroden. Dies ist notwendig, da der PALO Prozess eine Verkapselung der Top-Elektrode vorsieht und diese ansonsten nicht kontaktierbar wäre.

Ein weiterer Punkt ist die Restschicht. Diese wird ebenfalls durch die Strukturgröße beeinflusst. Um eine homogene Restschicht zu erreichen, wurde der Abstand zwischen den einzelnen Feldern möglichst groß gewählt (hier ist der Abstand 1 cm, als Minimum wurde $200\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt). Die Separation des Großteils der Zuleitungen in einen PL-Prozess trägt ebenfalls positiv dazu bei.

Das NAL-Layout beinhaltet verschiedene Leiterbahnbreiten auf einem Mold. Es war nicht möglich, den Ätzprozess bei der Herstellung der Bottom-Elektroden für alle Breiten gleichzeitig zu optimieren. Daher wurde beim neuen Layout für jede Breite eine eigene Variante erstellt, sodass zu jeder Breite ein eigener Mold erstellt werden kann.

Aufgrund des *Proximity*-Effekts muss die Elektronendosis bei EBL an jedes Layout an-

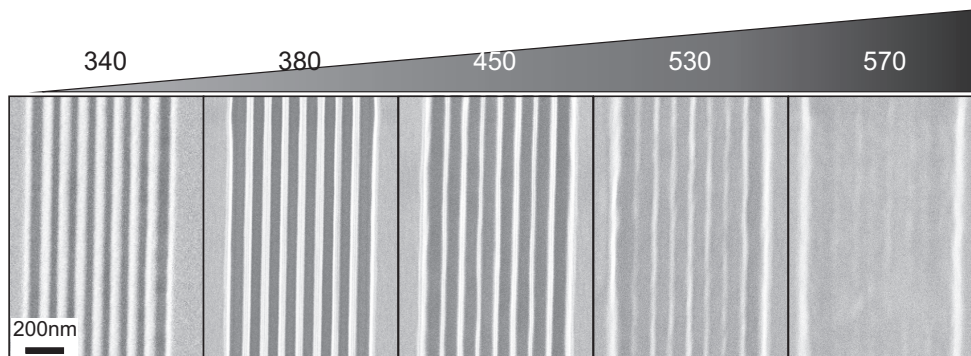


Abbildung 5.2: Exemplarische REM Aufnahmen zum Dosistest der 50 nm Strukturen. Die Bilder zeigen Leiterbahnstrukturen in PMMA nach der Entwicklung. Die Dosis zum Schreiben mit EBL wurde in einem Bereich von 340 bis $570\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ variiert. Während die Strukturen bei kleinen Dosen unterbelichtet und somit zu schmal sind, sind die Stege der überbelichteten Strukturen fast nicht mehr vorhanden. Die optimale Dosis wurde bei $450\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ gefunden.

gepasst werden. Die Strukturgrößen 100 nm bis 300 nm stellten sich als unkritisch heraus und es konnte auf Erfahrungswerte für die Dosis zurückgegriffen werden. Bei den 50 nm Strukturen wurde die optimale Dosis über eine Dosisreihe ermittelt. Dazu wurde das 8-Bit Feld der 50 nm Leiterbahnen mehrfach mit EBL geschrieben und dabei die Dosis von 340 bis $570 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ Schritten variiert. In Abbildung 5.2 ist das Ergebnis der Dosisreihe für einige ausgewählte Parameter gezeigt. Bei der Ermittlung des Optimums wurde der höchste Dosiswerte gewählt, bei dem die Strukturen noch intakt sind. Dadurch wird gewährleistet, dass bei der Entwicklung keine unterbelichteten Lackreste am Boden der Strukturen zurückbleiben. Der optimale Wert wurde bei $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gefunden.

In Abbildung 5.3 sind REM Bilder der Molds nach dem RIBE gezeigt. Alle Strukturen

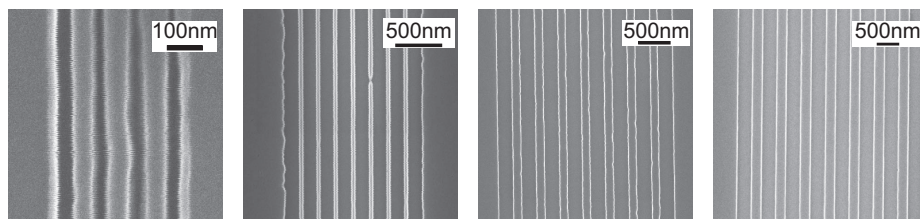


Abbildung 5.3: REM Bilder von vier verschiedenen Molds mit den nominalen Leiterbahnbreiten von 50 nm, 100 nm, 200 nm und 300 nm (v.l.n.r.). Die Bilder zeigen die Molds nach dem RIBE. Die Chromschicht ist noch vorhanden, um Aufladungen während der REM Aufnahmen zu vermeiden.

sind vorhanden, jedoch zum Teil erheblich breiter als im ursprünglichen Design vorgesehen. Während die Nominalbreiten 50, 100, 200 und 300 nm sind, wurde die Breite im Mold zu 55, 160, 250 und 350 nm gemessen. Die 50 nm Strukturen weisen zudem eine hohe Zahl an Defekten auf. Bei mehrfacher Wiederholung des Herstellungsprozesses der 50 nm Strukturen waren die Ergebnisse sehr unterschiedlich. In keinem Fall waren jedoch mehr als 33 % der Leiterbahnen defektfrei. Somit stellten die 50 nm Strukturen die untere Grenze der Strukturierungsmöglichkeit von SiO_2 -Substraten mit diesem Layout dar. Die Strukturierung mit dem NAL-Layout führte unter Verwendung derselben Parameter zu 50 nm Strukturen mit deutlich weniger Defekten. Die in diesem Layout vorhandenen 30 nm Strukturen konnten nicht aufgelöst werden. Da das NAL-Layout nicht zur Herstellung von PALO Crossbarstrukturen geeignet ist, wurden in dieser Arbeit hauptsächlich die 100, 200 und 300 nm Molds mit dem PALO Layout verwendet. Wie durch das NAL-Layout und auch von anderen Gruppen gezeigt, ist die Herstellung von 50 nm Strukturen in SiO_2 grundsätzlich möglich [139]. Dennoch bedarf die Herstellung solcher Strukturen einer enormen Prozessoptimierung. Auch ein kommerziell erworbener und industriell gefertigter Mold² konnte die sub-50 nm Strukturen nicht realisieren. Im sub-50 nm Bereich wurde die Herstellung von SiO_2 Strukturen sowohl mit 30 nm als auch 16 nm Breite für periodische Muster bereits gezeigt [74, 55]. Jedoch wurde dafür ein grundlegend verschiedener Herstellungsprozess ver-

²Zu Vergleichszwecken wurde ein Mold mit NAL-Layout bei NTT (NTT Basic Research Laboratories, Japan) erworben. Auch in diesem Fall enthielten die 50 nm Strukturen Defekte, während die 30 nm Strukturen nicht funktionsfähig waren.

wendet, der keine beliebigen Strukturen zulässt. Da die elektrische Adressierbarkeit eine Voraussetzung für die Anwendung der Crossbar-Strukturen ist, sind Herstellungsprozesse, die auf periodischen Mustern basieren, keine Option.

Um die Molds für NIL zu verwenden und eine Silanisierung zu ermöglichen, wurde die Chromschicht nasschemisch entfernt. Dies hat den positiven Nebeneffekt, dass Rückstände vom RIBE Prozess auf der Moldoberfläche ebenfalls abgelöst werden.

Alle Molds wurden vor der NIL mit Perfluorsilan (FOTCS) SAM beschichtet. In allen Fällen wurde das Silan aus der Gasphase abgeschieden. Da die Molds zur Herstellung von Top-Elektroden sehr gute Antihafteigenschaften aufweisen müssen, wurde auf eine spezielle Silanisierungsmethode mit dem sog. Casino-Device zurückgegriffen. Dieses Gerät ist ein Eigenbau und wurde dazu entwickelt hochwertige SAMs aus der Gasphase abzuscheiden. Im Vergleich zur herkömmlichen Abscheidung aus der Gasphase werden hier zusätzliche Prozessschritte (Wasseraktivierung, Erhitzen) durchgeführt. Dies führt zu hochwertigen und defektfreien Monolagen. Der damit erreichte Kontaktwinkel lag für alle Molds zwischen 110° und 115° .

5.2 Bottom Elektroden

Die Bottom-Elektroden wurden auf 4" Si-Wafern hergestellt. Zur elektrischen Isolierung wurde eine 400 nm Oxidschicht durch Nassoxidation aufgewachsen. Der RMS Wert der Oberflächenrauigkeit lag bei (0.13 ± 0.02) nm. Durch Trockenoxidation konnte keine Verbesserung dieses Wertes erreicht werden. Als Elektrodenmaterial wurde Gold gewählt, da die Thiol-Gold-Bindung gut untersucht ist und somit Oberflächen zuverlässig modifiziert werden können. Zur besseren Adhäsion diente eine 5 nm Titanschicht, auf welche 30 nm Gold aufgedampft wurde.

Der Strukturierungsprozess mit NIL ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Es wurde ein zwei Schichten Lacksystem verwendet (in Abbildung 5.4 nicht dargestellt). Als Haftvermittler diente der Lack NX-R3022(1%) und als UV-Lack der NX-R2010(3%). Um eine möglichst dünne Restschicht beim NIL zu erreichen, wurde der NX-R2010 in MMA im Verhältnis 1:1 verdünnt. Nach der Rotationsbeschichtung mit NX-R2010 hat dieser eine Schichtdicke von ca. 60 nm und der NX-R3022 eine Dicke von ca. 25 nm. Durch NIL wird der NX-R2010 strukturiert und ausgehärtet. Die exakten Prozessparameter sind im Anhang C auf Seite 126 aufgelistet. In Abbildung 5.5 sind REM Aufnahmen von Querschnitten der NIL-Strukturen gezeigt. In Abb. 5.5 A) wurde ein UV-Lack mit großer Restschicht verwendet, während in Abb. 5.5 B) der verdünnte NX-R2010 eingesetzt wurde und die Restschicht wesentlich kleiner ausfällt. Weiterhin weist die Form der Strukturen darauf hin, dass die Kavitäten des Molds beim Imprint komplett gefüllt wurden. Somit lässt sich die Tiefe der Strukturen im Mold indirekt bestimmen. Für Molds mit 200 nm und 300 nm Strukturen wurde die Tiefe zu 80 nm bestimmt, während die 100 nm Strukturen eine Tiefe von 60 nm und die 50 nm Strukturen eine Tiefe von 50 nm aufweisen. Die Unterschiede sind ein Resultat des Ätzprozesses mit RIBE bei der Moldherstellung. Der Abtransport von geätzttem Material ist in kleinen Strukturen langsamer als in großen (sog. RIE lag)[140]. Da alle Molds mit derselben Ätzzeit hergestellt wurden, fällt die Tiefe der Strukturen unterschiedlich aus. Zum Übertragen der Strukturen in den Metallfilm sind grundsätzlich zwei Ätzschritte notwendig. Im ersten Schritt wird die Restschicht des Lacks durch Ätzen mit CF_4 entfernt. Der NX-R2010 hat einen hohen Feststoffanteil mit Si-Komponente, weshalb ein Ätzen mit

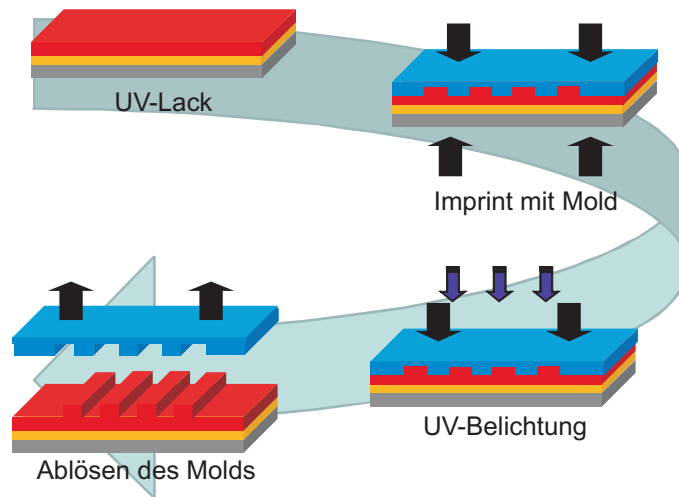


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der NIL zur Herstellung von Bottom-Elektroden. Das Substrat ist ein Si-Wafer mit 400 nm Oxid, auf welches 5 nm Titan und 30 nm Gold aufgedampft ist. Der UV-Lack wird durch Rotationsbeschichtung aufgebracht und in einem UV-NIL Prozess strukturiert. Dazu wird ein SiO_2 Mold in den Lack gedrückt und anschließend durch Belichtung quervernetzt. Nach Ablösen des Molds verbleiben die Strukturen im gehärteten UV-Lack auf einer Restschicht.

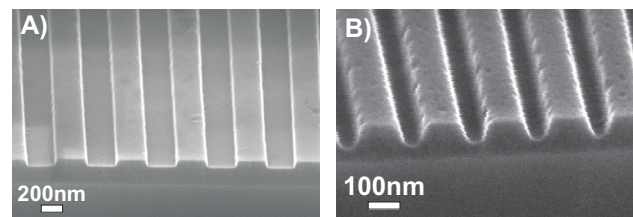


Abbildung 5.5: REM Aufnahmen von Bruchkanten der Strukturen nach dem NIL Prozess. In A) sind 300 nm Strukturen mit einer hohen Restschicht gezeigt. Durch Verdünnung des UV-Lacks mit MMA wird die Restschicht verringert. In B) sind 100 nm Strukturen mit einer wesentlich kleineren Restschicht zu sehen.

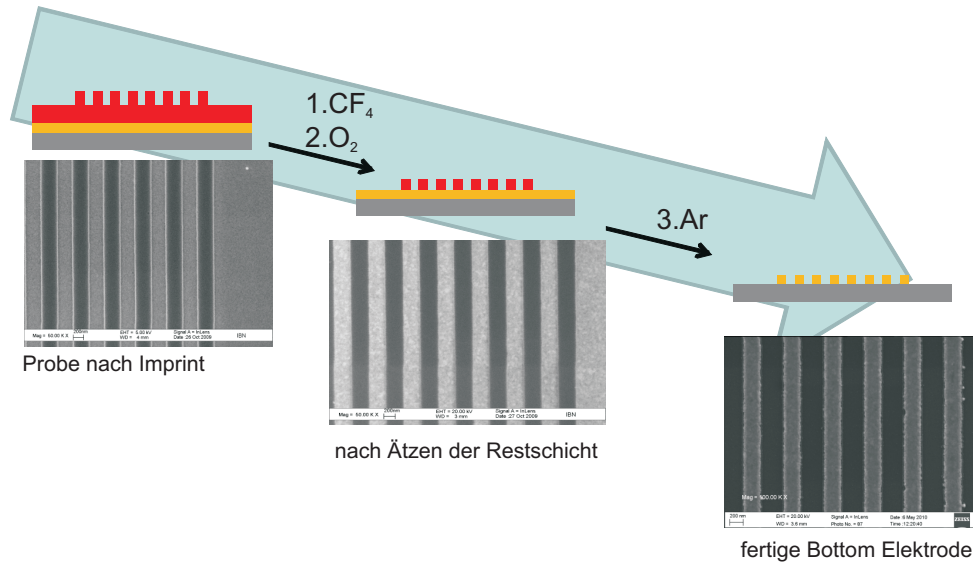


Abbildung 5.6: REM Aufnahmen und schematische Darstellung des Transfers der NIL Strukturen durch Trockenätzen. Mit CF_4 wird die Restschicht des Lacks entfernt und mit RIE O_2 der Haftvermittler geätzt. Im REM Bild wird die charakteristische körnige Struktur der unter dem Lack befindlichen Goldschicht sichtbar. Im zweiten Ätzschritt wird die Struktur in den Goldfilm übertragen. Ggf. müssen Lackreste auf den Strukturen in einem weiteren CF_4 Schritt entfernt werden.

O_2 nicht möglich ist. Damit die Strukturhöhe nicht verringert wird, ist hier eine exakte Bestimmung der Ätzzeit notwendig. In Abbildung 5.6 ist der Ätzprozess schematisch und an Hand von REM Aufnahmen dargestellt. Da ein zwei Schichten Lacksystem verwendet wird, ist ein zusätzlicher Ätzschritt mit Sauerstoff notwendig, um die zweite Lackschicht zu entfernen.

Im nächsten Ätzschritt wird die Struktur in den Metallfilm übertragen. Dazu wird mit Ar sowohl das Gold als auch das Titan gesputtert. Es stellte sich heraus, dass zur Herstellung der Bottom-Elektroden RIBE vorteilhafter gegenüber RIE ist. Zum einen reichte die Leistung der RIE nicht aus um die Titanschicht zu entfernen, bevor der NIL-Lack abgetragen war. Und zum zweiten führte die größere Isotropie beim RIE im Fall der 100 nm und 50 nm Strukturen zu einem Unterätzen der Lackstrukturen, wodurch diese zerstört wurden. Hingegen konnten die Bottom-Elektroden durch RIBE reproduzierbar geätzt werden. Zudem kann durch kontrolliertes Überätzen die Leiterbahnbreite verringert werden.

In Abbildung 5.7 sind exemplarische REM Aufnahmen von Bottom-Elektroden der verschiedenen Breiten gezeigt. Die Elektroden in Abb. 5.7 A) wurden durch einen Mold mit NAL-Layout hergestellt, wobei B)-D) mit dem neuen Layout entstanden sind. Die reale Breite der Leiterbahnen ist von A) nach D) 50 nm, 80 nm, 190 nm und 280 nm. Die in Abb. 5.7 C) gezeigten Strukturen zeigen übermäßig viele Defekt. Da diese Defekte bei allen

Strukturen mit nominaler Breite von 200 nm aufgetreten sind, liegt die Ursache im Mold. Es wird vermutet, dass bei der Herstellung des Molds Verunreinigungen zu den Defekten geführt haben.

Im Anschluss an das RIBE der Bottom-Elektroden wurde eine Verlängerung der Zuleitungen durch einen PL Prozess erzeugt. Dazu wurde ein Umkehr-Prozess mit dem Photolack AZ5214 verwendet (für detaillierte Prozessparameter siehe Anhang C auf S. 127). Eine Quarz-Chrom-Maske mit den Zuleitungsstrukturen wird an den Bottom-Elektroden ausgerichtet und dient zur strukturierten Belichtung. Bei der Entwicklung des Lacks nach einem Umkehrprozess werden die unbelichteten Bereiche entfernt. Anschließend werden 10 nm Titan und 40 nm Gold aufgedampft und über einen Lift-Off strukturiert. Die Herstellung der Zuleitungen erwies sich als zuverlässig und weitgehend problemlos.

Zur weiteren Untersuchung der Strukturtreue wurde die Kantenrauigkeit der Elektro-

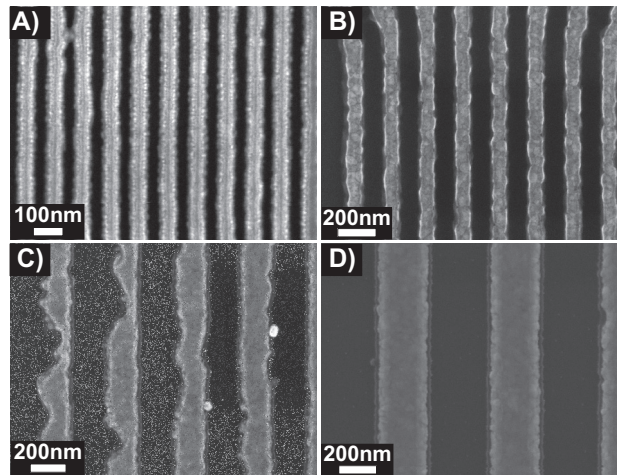


Abbildung 5.7: . REM Aufnahmen der fertigen Bottom-Elektroden. A) zeigt 50 nm Strukturen, die durch einen Mold mit NAL-Layout hergestellt wurden. B)-D) zeigen Bilder von Bottom-Elektroden mit 100, 200 bzw. 300 nm Leiterbahnbreite.

den systematisch an Hand von REM Aufnahmen untersucht. Dazu wurde der Umstand ausgenutzt, dass die Kanten in REM Aufnahmen sehr hell erscheinen. Durch Konvertierung der Aufnahmen in Zwei-Farben-Bilder mit einem geeigneten Schwellwert, wurden Schwarz-Weiss Bilder der isolierten Kanten erzeugt. Diese Bilder stellen eine zweidimensionale Matrix dar, aus der die mittlere Kantenposition im Bild und die Standardabweichung σ berechnet wird. Als Maß für die Kantenrauigkeit wird ein 3σ -Wert verwendet. Mit dieser Methode wurde die Kantenrauigkeit der Molds, der NIL-Strukturen und der Metallstrukturen für alle Breiten ausgewertet. Dabei betrug der Wert im Durchschnitt 13.5 nm. Es konnte keine Veränderung der Kantenrauigkeit zwischen den verschiedenen Nominalgrößen oder im Verlaufe der Prozessierung festgestellt werden. Die Konstanz der Kantenrauigkeit zeigt, dass die Strukturtreue durch die Prozessierung erhalten bleibt. Ein potentielles Problem

stellt die Kantenrauigkeit für kleine Strukturen dar. Durch sie wird die Untergrenze für erreichbare Strukturbreiten mit dem hier gezeigten Prozess bestimmt.

5.3 Top Elektroden

Zur Herstellung der Top-Elektroden wurden ebenfalls 4“ Si-Wafern verwendet. Eine Oxidation ist hier nicht notwendig. Das Schichtsystem ist in Abbildung 5.8 A) dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied zum PALO Prozess von Shimizu et al. ist der wasserlösliche Polymer, der als Opferschicht verwendet wird [92]. Ursprünglich wurde Polyacrylsäure (engl. *Poly Acrylic Acid*, PAA) verwendet, jedoch reicht die Haftung von PAA zu Gold nicht aus, um eine Strukturierung mit NIL durchzuführen. Beim Ablösen des Molds nach dem Imprint wurden Teile der Goldschicht mit abgelöst und blieben am Mold haften. Daher wird für die Herstellung von Top-Elektroden durch NIL ein anderer Polymer verwendet. Der schon

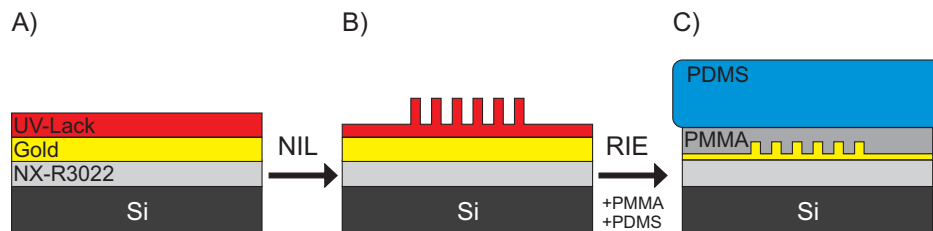


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Herstellungsprozess einer Top-Elektrode. A) Das Schichtsystem besteht aus einem Si-Wafer, einer 250 nm Schicht NX-R3022(6%), einer 60 nm Goldschicht und dem Zweischicht Lacksystem NX-R3022(1%) / NX-R2010(3%). B) Der Strukturierungsprozess durch NIL ist analog zur Bottom-Elektrode. Durch RIE werden die Strukturen in den Metallfilm übertragen. Es verbleibt eine zusammenhängende Goldschicht von ca. 15 nm. C) Verkapselung des Elektrodenfeldes in PMMA. Zusätzlich wird ein Stück PDMS zur besseren Handhabung aufgelegt.

bei der Herstellung der Bottom-Elektroden zum Einsatz gekommene Haftvermittler NX-R3022 haftet sehr gut an Gold und ist zudem wasserlöslich. Damit sich die Top-Elektrode in annehmbarer Zeit vom Substrat ablösen lässt, muss die Opferschicht eine gewisse Dicke haben. Versuche mit dünnen Schichten von etwa 30 nm waren nicht erfolgreich. Durch Verwendung von NX-R3022 mit einem Feststoffanteil von 6% lassen sich Schichtdicken bis zu 250 nm durch Rotationsbeschichtung erreichen. Diese Schichten haben sich als zuverlässige Opferschichten erwiesen und führten zu reproduzierbaren Ergebnissen. Als Alternative zu NX-R3022 wurde auch PMMA als Opferschicht getestet. Grundsätzlich war auch mit PMMA die Herstellung der Top-Elektroden möglich. Jedoch kann dann PMMA später nicht als Verkapselung verwendet werden, da sich diese beim Ablösen der Elektroden ebenfalls auflösen würde. Außerdem ist Aceton als Lösemittel unvorteilhaft, da das Verbleiben von Rückständen auf der Elektrodenoberfläche nicht ausgeschlossen werden kann. Auf die Opferschicht werden 60 nm Gold thermisch aufgedampft. Dabei ist es notwendig,

das Metall durch Widerstandsverdampfung aufzubringen. Bei der alternativen Elektronenstrahlverdampfung gelangen gestreute Elektronen auf die Probenoberfläche, was zu Defekten in der Opferschicht führt. Dieser Effekt fällt beim PAA stärker aus als beim NX-R3022, ist jedoch in beiden Fällen unbedingt zu vermeiden.

In Abbildung 5.8 B) und C) ist der weitere Verlauf des Herstellungsprozess dargestellt. Die Strukturierung durch NIL wird analog zur Bottom-Elektrode durchgeführt (vgl. auch Abb. 5.4). Ebenfalls wie bei den Bottom-Elektroden wird mittels Trockenätzen durch CF_4 , O_2 und Ar die NIL-Struktur in die Goldschicht übertragen. Dabei wird die Goldschicht nicht komplett durchgeätzt, sondern es verbleibt ein zusammenhängender Sockel von ca. 15nm. Im nächsten Schritt werden die Strukturen verkapselt um Stabilität während des Transferprozesses zu gewährleisten. Als Verkapselungsmaterial hat sich PMMA bewährt, da es stabil in wässriger Lösung ist. PMMA wird in einer Schichtdicke von $1\mu\text{m}$ aufgebracht. Durch die verbliebene Goldschicht wird verhindert, dass das PMMA unter die Elektrodenstrukturen fließt und diese komplett umschließt. Die verbliebene durchgängige Goldschicht wird erst nach dem Ablösen der Elektroden vom Substrat entfernt. Für eine bessere Handhabung wird ein PDMS Block auf das PMMA aufgelegt. Dieser dient als Träger und wird als Stempel beim Drucken der Elektroden verwendet. In Abbildung 5.9 A) ist ein Mikroskopbild einer Top-Elektrode gezeigt, nachdem sie vom Substrat abgelöst und die zusammenhängende Goldschicht entfernt wurde.

Grundsätzlich ist als Ätztechnik bei der Herstellung der Top-Elektroden sowohl RIBE als

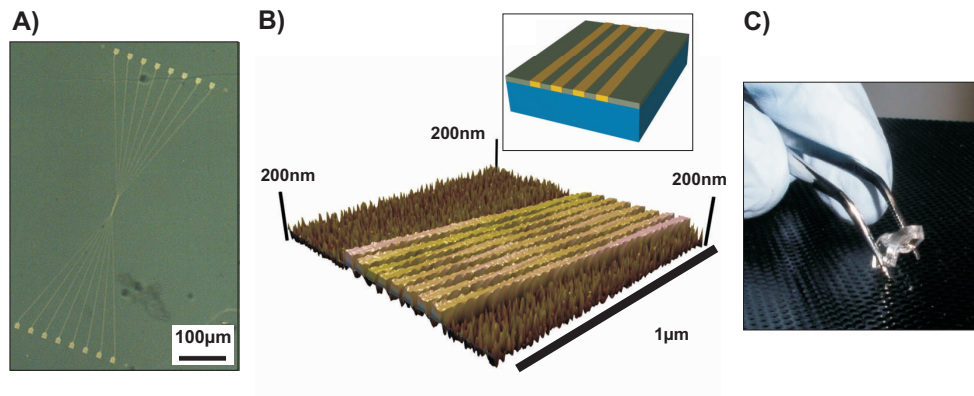


Abbildung 5.9: A) Mikroskopbild einer Top-Elektrode nach Ablösen vom Substrat und Entfernung der restlichen Goldschicht. B) Die AFM Aufnahme einer Top-Elektrode zeigt, dass die Leiterbahnen hervorsteht. C) Foto einer Top-Elektrode, festgehalten von Pinzetten.

auch RIE verwendbar. Dennoch stellte sich RIE als günstiger heraus. So resultierte das Übertragen der Strukturen durch RIE in Elektroden, die aus der Verkapselung hervorstehten, während RIBE die Elektroden versinken ließ. Dies wird auf unterschiedliche Bedingungen in den Ätzkammern der Apparate zurückgeführt (unterschiedliche Kühlsysteme, Anordnung von Probe und Ionenquelle, Prozessdruck). Abbildung 5.9 B) zeigt eine AFM Aufnahme einer durch RIE hergestellten Top-Elektrode nach dem Ablösen vom Substrat.

Die zusammenhängende Goldschicht wurde durch RIE mit *Ar* entfernt und die Leiterbahnen stehen aus der PMMA-Verkapselung hervor. Letzteres ist Grundvoraussetzung für einen elektrischen Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektrode. In Abb. 5.9 C) ist eine Abbildung einer Top-Elektrode mit PDMS gezeigt. Das PMMA trägt die Goldelektroden und bildet bei dieser Schichtdicke eine flexible Folie. Zur Handhabung mit Pinzetten wird ein PDMS Block aufgelegt. Das PDMS ist auch auf makroskopischen Abmessungen ein weiches Material, wodurch das gesamte System flexibel bleibt.

Die Oberflächenrauigkeit der Top-Elektroden wurde auf einem Bondpad durch AFM bestimmt (s. Anhang B Abb. B10). Auf einer Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ wurde ein RMS-Wert von 0,66 nm und eine maximaler Höhenunterschied von 5,73 nm gemessen. Dies entspricht der Oberflächenrauigkeit von aufgedampften Metallschichten.

5.4 Der Druckprozess

Zur Herstellung von Crossbar-Strukturen werden Bottom- und Top-Elektroden aufeinander gedruckt. Der gesamte PALO Prozess ist in Abbildung 5.10 schematisch zusammengefasst. Durch Eintauchen der Top-Elektrode in Wasser wird die Opferschicht auf- und die Elektrode abgelöst. Nach dem Ablöseprozess muss die verbliebene Goldschicht durch RIE entfernt werden. Ein positiver Nebeneffekt ist, dass durch das Entfernen der Goldschicht die Elektrodenoberfläche gereinigt wird. Daher empfiehlt es sich, das Drucken unmittelbar nach dem Ätzen der Restschicht durchzuführen.

Der eigentliche Druckvorgang wird mit Hilfe eines *Fineplacer* ausgeführt. Das PDMS der Top-Elektrode dient als Stempel, um diese auf die Bottom-Elektrode zu drucken. Dazu werden Bottom- und Top-Elektroden um 90° zueinander verdreht durch Vakuumpinzetten fixiert. Die Top-Elektrode muss dabei sowohl an der Bottom-Elektrode als auch an den Bondpads der Zuleitungen ausgerichtet werden. Der *Fineplacer* erlaubt eine planparallele Positionierung und anschließend das kontrollierte Absetzen der Elektroden aufeinander. Beim Absetzen kann durch den *Fineplacer* eine definierte Kraft ausgeübt werden. Diese wird über eine Waage gemessen und liegt im Bereich zwischen 100 g und 3 kg.

Um elektrischen Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektrode herzustellen, muss beim Drucken ein konformaler Kontakt zwischen den Elektroden erreicht werden. Grundsätzlich wird dies durch den flexiblen PDMS-Stempel ermöglicht. Die PMMA Schicht, welche die Top-Elektrode verkapselt, ist die steifste Komponente der Top-Elektrode. Jedoch ist die Schicht ausreichend dünn, um genügend Flexibilität zu gewährleisten. Die Goldleiterbahnen erwiesen sich als vergleichsweise stabil und biegsam, was ebenfalls auf die Schichtdicke zurückgeführt wird. Der größte Teil der Kontaktfläche von Stempel und Substrat ist PMMA bzw. Siliziumoxid. Um eine gute Adhäsion zwischen beiden zu erreichen, muss die effektive Kontaktfläche groß sein. Dies soll durch konformen Kontakt erreicht werden.

Nach dem Drucken ist die Crossbar-Struktur durch PMMA und PDMS verkapselt. In wenigen Fällen lies sich der PDMS-Stempel wieder abnehmen, ohne die Crossbar-Struktur zu zerstören. REM Bilder dieser Strukturen sind in Abbildung 5.11 A) und B) gezeigt. In den Aufnahmen ist die Bottom-Elektrode horizontal und die Top-Elektrode vertikal ausgerichtet.

Durch den PALO Prozess war ein Transfer der Metallstrukturen immer möglich. Damit hebt sich der PALO Prozess deutlich von alternativen Methoden ab [88, 91]. Auch wenn die Beschaffenheit der Oberflächen nicht zu vernachlässigen ist, wird durch die Verwendung

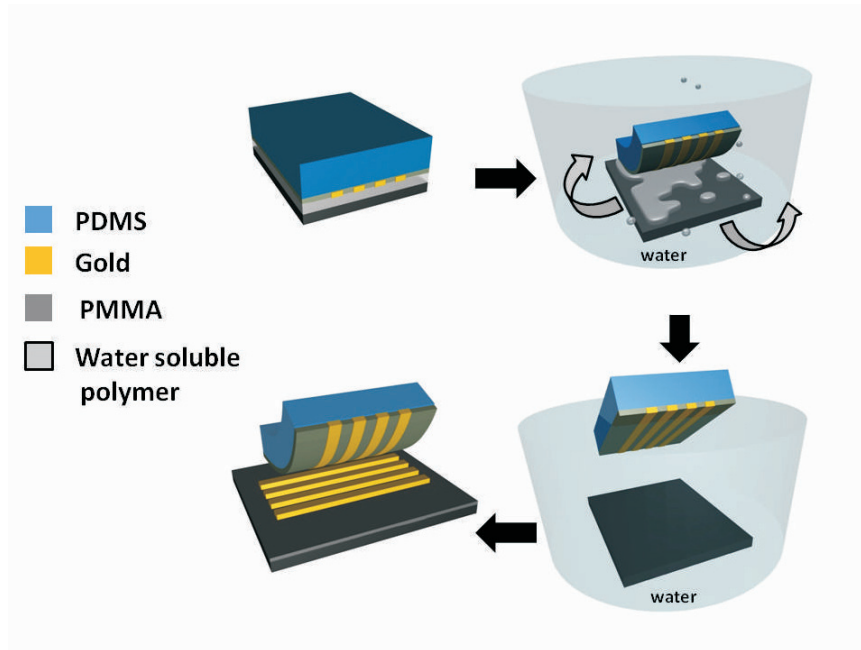


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des PALO Prozess vom Ablösen der Elektroden bis zum Drucken einer Crossbarstruktur. Top-Elektroden werden durch NIL auf einem wasserlöslichen Polymer hergestellt. Durch Auflösen des Polymers lässt sich das Elektrodenfeld vom Ursprungswafer ablösen. Anschließend werden die Leiterbahnen um 90° gedreht auf Bottom-Elektroden gedruckt und damit ein Crossbar erstellt.

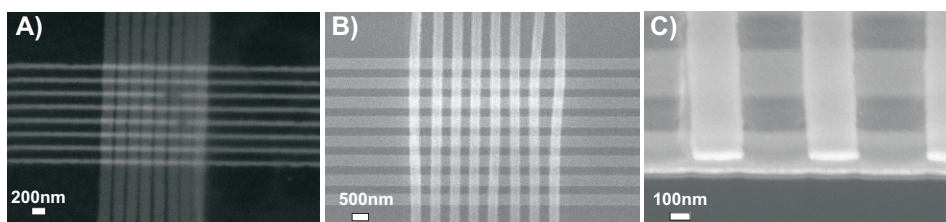


Abbildung 5.11: REM Aufnahmen von PALO-Crossbarstrukturen. A) Crossbar mit Nominalgröße $100 \times 100 \text{ nm}^2$. B) Crossbar mit Nominalgröße $300 \times 300 \text{ nm}^2$. C) zeigt einen FIB-Schnitt durch einen $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ Crossbar, bei welchem kein Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektrode vorhanden war. Alle Bilder wurden durch die PMMA Schicht aufgenommen und sind daher leicht unscharf, C) wurde unter einem Winkel von 60° aufgenommen.

einer Opferschicht und der teilweisen Verkapselung der Strukturen der Transferprozess wesentlich unabhängiger. Die Schwierigkeit beim PALO-Prozess bestand darin, elektrischen Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektrode herzustellen. In Abbildung 5.11 C) ist ein FIB-Schnitt durch eine Crossbar-Struktur ohne Kontakt gezeigt. Im diesem Fall war die Ursache eine im PMMA versunkene Top-Elektrode (durch RIBE-Herstellung). Weitere aufgetretene Ursachen waren Lufteinschlüsse, Verunreinigungen oder Korruptionen der PMMA-Schicht. Während die Verkapselung den Transferprozess sehr robust macht, so wird der konformale Kontakt zwischen den Elektroden aber erschwert. Die reproduzierbarsten Resultate wurde beim Drucken an Luft und mit durch Sauerstoffplasma gereinigten Bottom-Elektroden erzielt. In einigen Fällen konnte eine weitere Verbesserung durch Hinzufügen einer Wasserschicht auf die Top-Elektrode erreicht werden. Dazu wird ein Tropfen MilliQ-Wasser auf die Top-Elektrode gegeben und anschließend abgesaugt. Es verbleibt ein dünner Wasserfilm auf der Elektrodenoberfläche. Beim Drucken entstehen dadurch Kapillarkräfte, welche den Stempel an das Substrat ansaugen. Die Reproduzierbarkeit dieser Technik ist jedoch begrenzt, da es schwierig ist, einen definierten Wasserfilm einzustellen. Während die bisher kleinsten Crossbar-Strukturen eine Breite von 16 nm aufweisen [55, 141], liegen gedruckte Crossbar-Strukturen zum größten Teil im Mikrometer Bereich [92, 142, 138]. Zwar wurden auch 100 nm Crossbars mittels Drucktechnik hergestellt [143], jedoch erfordert dieses Verfahren UV-Belichtung, erhöhte Temperatur und einen zusätzlichen Adhäsionsfilm. Die Größe der hier gezeigten PALO Crossbar-Strukturen entspricht somit der Grenze der aktuellen Technik. Zudem erlaubt die Herstellung mittels PALO-Prozess eine wesentlich universellere Einsetzbarkeit.

5.5 Elektrische Charakterisierung

Das elektrische Verhalten der Elektroden und der Crossbar-Strukturen wurde in 2-Punkt-Messungen untersucht. Zudem wurde der elektrische Widerstand der Leiterbahnen über ihre Geometrie und den spezifischen Widerstand von Gold abgeschätzt. Die Kennlinien der Bottom-Elektroden sind durchweg linear und erlauben die Berechnung des Widerstands der Leiterbahnen. In Tabelle 5.1 sind die gemessenen und die abgeschätzten Werte aufgelistet. Ein 2σ -Wert wurde als Fehler verwendet. Die Relationen der Messwerte untereinander passen sehr gut zu den abgeschätzten Werten. Dennoch liegen die Messwerte deutlich über diesen. Die Ursache liegt zum einen darin, dass bei der Herstellung der Bottom-Elektroden die Zuleitungen in einem PL-Prozess verlängert werden. Dabei entsteht an den überlappenden Kontaktflächen ein Gold-Titan-Gold Kontakt. Dieser hat eindeutig ein ohmsches Verhalten, führt jedoch zu einem erhöhten Widerstand, welcher in der theoretischen Abschätzung nicht berücksichtigt wurde. Des Weiteren werden die Leiterbahnen über Wolframnadeln kontaktiert. Die Aufsatzfläche der Nadeln führt ebenfalls zu einem nicht berücksichtigten Kontaktwiderstand. Der Einfluss der Nadeln wird auch als Hauptursache für die Schwankungen der Messwerte angesehen.

Alle Kreuzungspunkte der hier gezeigten Crossbar-Strukturen waren elektrisch adressierbar. In Abbildung 5.12 A) sind exemplarische Kennlinien einer 2x2 Bit Crossbar-Struktur gezeigt. Der Graph zeigt den linearen Stromverlauf durch Gold-Gold Kontakte. Die entsprechenden Widerstände sind in Abb. 5.12 B) aufgelistet. Außerdem sind die Widerstände zwischen zwei Bottom- sowie den zwischen zwei Top-Elektroden gemessen worden. Alle Messwerte liegen etwas über dem Bereich der Widerstände der Bottom-Elektroden. Dies

Breite in nm	Messwert in Ω	Theorie in Ω
300 nm	2534 ± 468	822
200 nm	3187 ± 662	932
100 nm	4307 ± 520	1185

Tabelle 5.1: Elektrischer Widerstand der Bottom-Elektroden.

weist auf einen zusätzlichen Kontaktwiderstand in gedruckten Kontakten hin. Es war nicht möglich, anhand der Widerstände zwischen einem Strom durch einen oder zwei Kreuzungspunkte zu unterscheiden. Es wird angenommen, dass die Unterschiede geringer als die Schwankungen der Messungen ausfallen.

Der elektrische Kontakt in den Kreuzungspunkten zeigt die Funktionsfähigkeit der Crossbar-Strukturen. Durch die Verbindung von PALO und NIL wurden somit elektrisch adressierbare sub- μm Crossbar-Strukturen in einem universellen Druckverfahren realisiert.

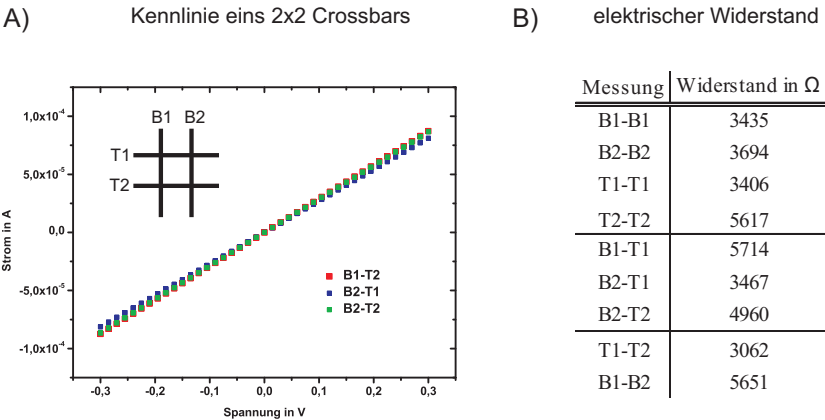


Abbildung 5.12: A) Kennlinie eines 2x2 Bit Crossbars aus 300 nm Elektroden und direktem Gold-Gold Kontakt. B) Gemessene Widerstände zwischen den Kreuzungspunkten und zwischen den Bottom- und Top-Elektroden (B1,B2 und T1,T2).

6 *Crossbar*-Strukturen basierend auf PEDOT:PSS

Um *Crossbar*-Strukturen für neuartige Schaltkreise nutzen zu können, ist die Integration von funktionalem Material in den Kreuzungspunkten erforderlich. Der leitfähige Polymer Poly (3,4 ethylenedioxy-thiophene), chemisch dotiert mit Poly(StyreneSulfonate) (PEDOT:PSS), ist ein viel versprechendes Material für flexible Zwischenschichten und Kontakte zu organischen Molekülen [33, 34] (vgl. auch Abschnitt 4.2). Daher wurden hier PEDOT:PSS Dünnschichten als Modellmaterial für die Einarbeitung von funktionalem Material verwendet.

6.1 Elektrische Charakterisierung von PEDOT:PSS Dünnschichten

Es ist möglich die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS durch chemisches Dotieren (z.B. mit Sorbitol) oder durch Veränderung des PSS-Anteils zu beeinflussen. H.C. Stark stellt unterschiedliche Varianten mit verschiedenen Leitfähigkeiten her. Hier wurden die Varianten *Clevios P*, *Clevios PH*, *Clevios PH1000* und *Clevios FE* untersucht. Alle Varianten lassen sich analog zu dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Protokoll durch Rotationsbeschichtung auftragen.

Neben den chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Dotierung, wird die Leitfähigkeit der Polymere auch stark durch die Prozessierung beeinflusst [40, 41]. Daher war es notwendig, die elektrischen Eigenschaften der hier gezeigten PEDOT:PSS Schichten, näher zu untersuchen. Jedoch erwies sich die Durchführung als schwierig, da bei der Kontaktierung mit Wolframnadeln die Polymerschichten durchstoßen werden und keine reproduzierbaren Messungen möglich waren. Um die Schichten zuverlässig zu kontaktieren, wurden daher Bottom-Elektroden mit den Polymeren beschichtet. Die Elektroden haben einen definierten Abstand und ihre Abmessungen sind klein gegenüber der Gesamtfläche. Somit können die Leiterbahnen in erster Näherung als Sonden betrachtet und problemlos über die Kon-

Variante (Produktname)	Leitfähigkeit laut Hersteller in S/cm	Leitfähigkeit aus 4-Punkt Messung in S/cm	Kontaktwiderstand zu Gold in Ω
<i>Clevios PH</i>	0.3 - 1	0.4	1556
<i>Clevios P</i>	1 - 10	2.1	2158
<i>Clevios PH1000</i>	$\sim 900^1$	29.1	1436
<i>Clevios FE</i>	~ 150	444.4	124

Tabelle 6.1: Leitfähigkeit verschiedener PEDOT:PSS Varianten.

takt pads kontaktiert werden. Die Zuleitungen der Elektroden führen zu einem Fehler, der aber als gering eingeschätzt wird.

Für alle PEDOT:PSS Schichten wurde mit Hilfe von beschichteten 4-Bit Bottom-Elektroden die Leitfähigkeit in 4-Punktmessungen untersucht. In Abbildung 6.1 sind exemplarische Messungen des spezifischen Widerstands der Schichten gegen die Zeit aufgetragen. Alle Messungen wurden an Luft durchgeführt. Die Polymerschichten waren über die gesamte Messdauer stabil. In Tabelle 6.1 sind die mittleren Messwerte der spezifischen Leitfähigkeit

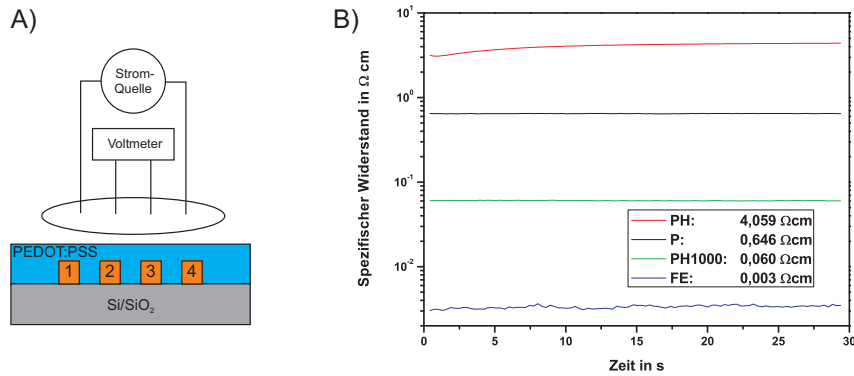


Abbildung 6.1: A) Schematische Darstellung der 4-Punktmessung einer PEDOT:PSS Schicht mit Bottom-Elektroden. B) Exemplarischer Graph einer 4-Punktmessung der verschiedenen Polymere. Der spezifische Widerstand ist konstant über die gesamte Messdauer.

und die Angaben aus den Datenblättern des Herstellers aufgelistet. Die Werte für *Clevios P* und *PH* stimmen sehr gut mit den Referenzen überein. Bei *Clevios PH1000* wurden Werte gemessen, die sehr stark von den erwarteten abweichen. Jedoch bezieht sich der Referenzwert auf eine Mischung aus *Clevios PH1000* mit 5% Dimethylsulfoxid (DMSO), was zur Steigerung der Leitfähigkeit verwendet wird. Bei der Herstellung der *Clevios PH1000* Schichten wurde jedoch kein DMSO verwendet, wodurch eine geringere Leitfähigkeit erwartet wurde. Die Messwerte zu *Clevios FE* weichen ebenfalls von den Angaben des Herstellers ab. Teilweise wird dies auf die erwähnte Abhängigkeit von der Prozessierung zurückgeführt. Zusätzlich soll angemerkt werden, dass sich zum Zeitpunkt der Messungen die Produkte *Clevios FE* und *Clevios PH1000* laut Hersteller noch in der Testphase befanden. Dadurch besteht eine weitere Unsicherheit beim Referenzwert. Insgesamt decken die vier untersuchten Varianten Leitfähigkeiten in einem Bereich von mehreren Größenordnungen ab.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von PEDOT:PSS ist der Kontakt zu Metallen und insbesondere zu Gold. Zu dessen Messung ist es notwendig, den elektrischen Widerstand von Au-PEDOT:PSS-Au Brücken bei variierendem PEDOT:PSS Widerstand zu bestimmen. Aus der erwarteten linearen Abhängigkeit ergibt sich durch Extrapolation zum Nullpunkt der Kontaktwiderstand von Au-PEDOT:PSS-Au Brücken. Zur Messung wurden 8-Bit Bottom-

¹Die Leitfähigkeit von *Clevios PH1000* wird vom Hersteller zu 900 S/cm angegeben, wenn 5% Dimethylsulfoxid (DMSO) zugemischt wird. Jedoch werden keine Angaben zur Leitfähigkeit ohne DMSO gemacht. Für die hier gezeigten Messungen wurde kein DMSO verwendet.

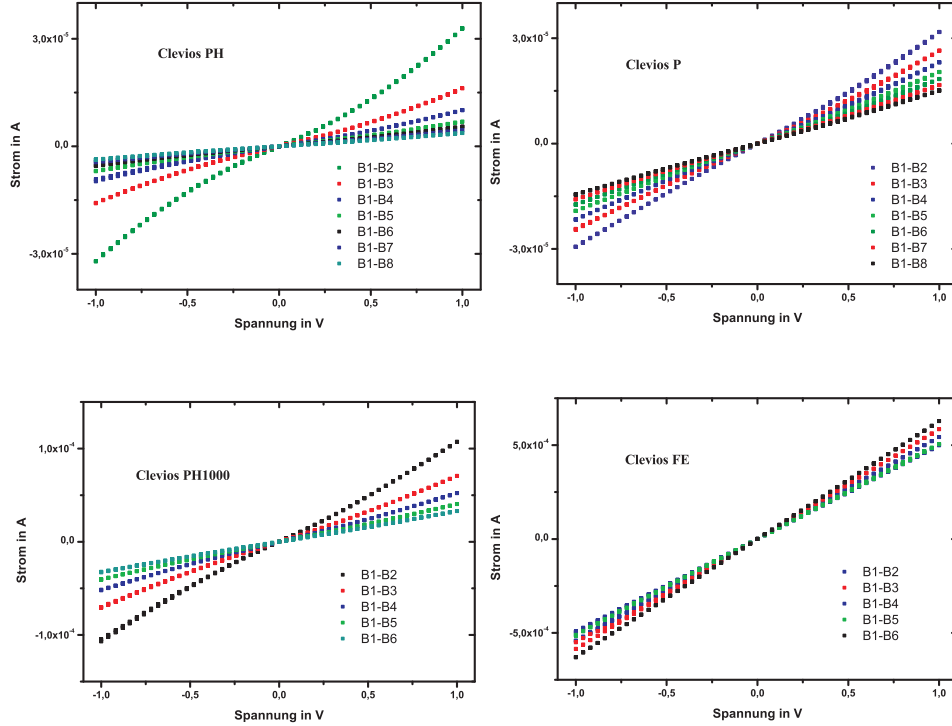


Abbildung 6.2: IV-Kennlinien aus Messungen zwischen Leiterbahnen, welche mit einer PEDOT:PSS Schicht verbunden wurden. Bei allen Varianten findet sich eine lineare Kennlinie für Spannungen < 0.3 V. Im Fall von *Clevios PH*, *P* und *PH1000* wurde bei höheren Spannungen ein leichter S-förmiger Verlauf gefunden. Nur bei *Clevios FE* ist die Kennlinie durchweg linear.

Elektroden mit den vier verschiedenen PEDOT:PSS Varianten beschichtet. Durch die Polymerschichten wurden die Leiterbahnen verbunden und die unterschiedlichen Abstände der Leiterbahnen führen zu wohl definierten Unterschieden im Widerstand. Zunächst wurden I-V Kennlinien zwischen benachbarten Leiterbahnen und anschließend zu weiter entfernten aufgenommen. In Abbildung 6.2 sind I-V Kennlinien zu den verschiedenen *Clevios* Varianten gezeigt. Die Kennlinie von *Clevios FE* zeigte immer lineares Verhalten. Die Varianten *PH*, *P* und *PH1000* zeigen bei Spannungen < 0.3 V ebenfalls einen linearen Verlauf. Im Bereich bis 1 V wird dieser leicht S-förmig. Der lineare Verlauf bei kleinen Spannungen und der relativ hohe Stromwert weisen auf ohmsches Verhalten hin. Das S-förmige Verhalten bei höheren Spannungen wurde ebenfalls von anderen Gruppen beobachtet [144, 39] und lässt sich durch raumladungs-limitierten Ladungstransport (engl. *Space Charge Limited Current*, SCLC) beschreiben [145]. Dieser sagt einen $I \sim V^2$ Zusammenhang¹ hervor. Ein

¹Die SCLC Theorie geht auf Langmuir und Child zurück [146, 147], welche den Zusammenhang $I \sim V^{3/2}$ im Vakuum herleiteten. Für Festkörper wurde später der quadratische Zusammenhang gefunden.

entsprechender Fit der Messdaten ist in Abbildung 6.3 gezeigt und bestätigt diesen Zusammenhang. Jedoch ist die Ausprägung der S-Form relativ gering bzw. bei *Clevios FE*

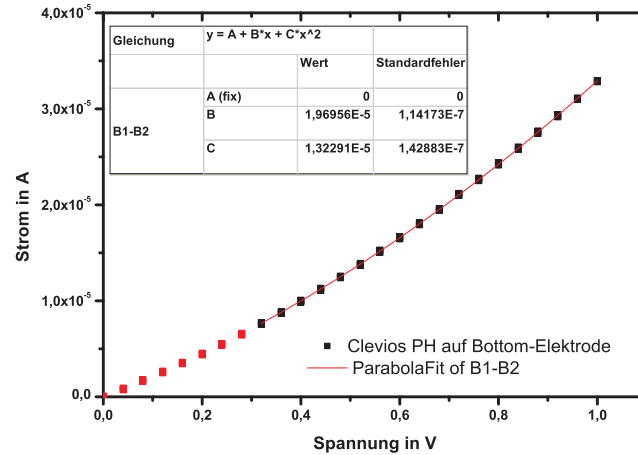


Abbildung 6.3: I-V Kennlinie zwischen zwei Leiterbahnen, welche mit *Clevios PH* beschichtet wurden (schwarze und rote Punkte, rote Punkte wurden beim Fit nicht berücksichtigt). Während bei kleinen Spannungen die Kennlinie linear ist, wird bei höheren Spannungen eine leichte $I \sim V^2$ Abhängigkeit gefunden.

nicht vorhanden. Es wird davon ausgegangen, dass die generell hohe Leitfähigkeit von PEDOT:PSS der Grund für die schwache Ausprägung ist.

Es wurden Kennlinien zwischen benachbarten Leiterbahnen und den jeweils darauf folgenden Leiterbahnen aufgenommen. Aus linearen Anpassungen der Kennlinie wurden die Widerstände zwischen den Leiterbahnen berechnet und gegen den Abstand der Leiterbahnen aufgetragen. In Abbildung 6.4 sind entsprechende Graphen für alle PEDOT:PSS Varianten gezeigt. Durch lineare Extrapolation der Messwerte wurden die Schnittpunkte mit der Y-Achse bestimmt. Dieser entspricht der Summe aus dem zweifachen Kontaktwiderstand und dem Widerstand der Zuleitungen. Die Ergebnisse für den Kontaktwiderstand sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgelistet. Für die Variante *P*, *PH* und *PH1000* sind die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Bei *Clevios FE* wurde ein deutlich niedrigerer Widerstand gemessen. Die gezeigten Werte beziehen sich grundsätzlich auf die Oberfläche der Leiterbahnen und Zuleitungen, welche vollständig von PEDOT:PSS bedeckt sind. Jedoch ist es schwierig, die effektive Oberfläche der Leiterbahnen inklusive der Zuleitungen abzuschätzen. Messungen des Kontaktwiderstandes, bei welchen das PEDOT:PSS nach der Rotationsbeschichtung wieder von den Zuleitungen entfernt wurde, zeigten die gleichen Werte. Daher wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der Zuleitungen minimal ist. Die Oberfläche der Leiterbahnen befindet sich in der Größenordnung von 10^{-9} cm^2 . Damit liegt auch der spezifische Kontaktwiderstand für Au-PEDOT:PSS im Bereich von ohmschen Gold-Halbleiter Kontakten [148, 149].

Die Kennlinien der PEDOT:PSS-Gold Kontakte waren stabil bis zu einer Spannung von $\pm 3 \text{ V}$. Bei höheren Spannung kam es in einigen Fällen zur Bildung von Goldfilamenten zwi-

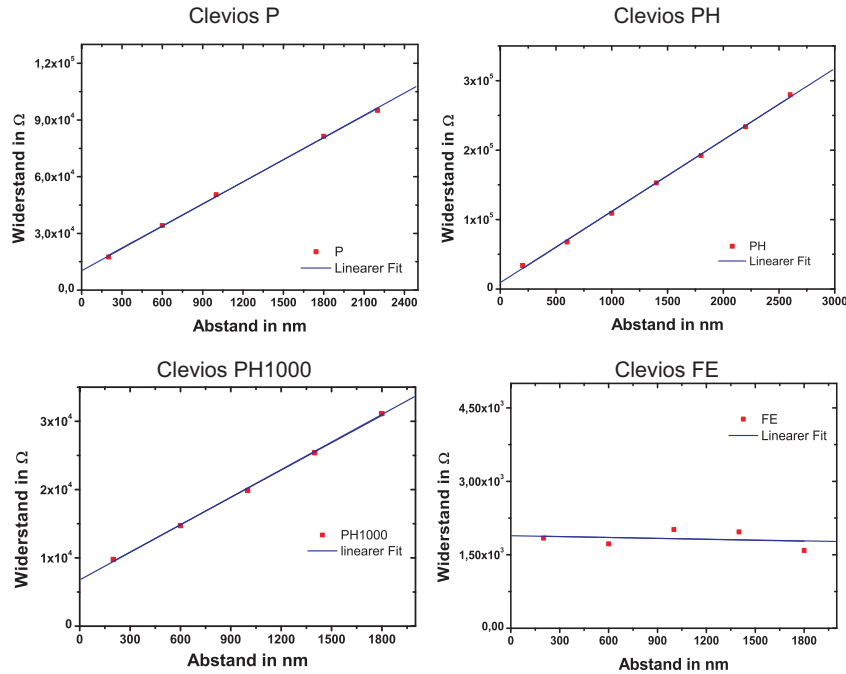


Abbildung 6.4: Widerstände zwischen verschiedenen Leiterbahnen von mit PEDOT:PSS beschichteten Bottom-Elektroden in Abhängigkeit vom Abstand der Leiterbahnen.

schen den Leiterbahnen. In Abbildung 6.5 ist eine REM Aufnahme eines solchen Filaments gezeigt. Die Abbildung zeigt vier 100 nm Bottom-Elektroden, welche mit 77 nm *Clevios P* beschichtet wurden. Bei Anlegen einer Potentialdifferenz von 5 V zwischen den unteren beiden Leiterbahnen wurde ein Filament gebildet. In der Kennlinie machte sich dies durch einen sprunghaften Anstieg des Stroms bemerkbar. Dieser Effekt war nicht reversibel. Daher wurde auch kein resistives Schalten, was durch Filamentbildung hervorgerufen werden kann [150], beobachtet [144, 151]. Bei unbeschichteten Elektroden fand keine Filamentbildung statt.

PEDOT:PSS wurde bereits als Kontaktvermittler zwischen molekularen Monolagen und Metallelektroden verwendet [33, 131]. Daher wurde der Einfluss einer Modifizierung der Bottom-Elektroden mit einer SAM auf den Kontaktwiderstand zu PEDOT:PSS untersucht. Auf Bottom-Elektroden wurden nach dem in Abschnitt 4.1.1 verwendeten Protokoll SAMs der Moleküle 1-Octadecanthiol (ODT) und Amino-hexaethylenglykol-Undecanthiol (A-PEG) abgeschieden. Anschließend wurden die Leiterbahnen mit PEDOT:PSS (*Clevios P*) beschichtet und der Kontaktwiderstand bestimmt. Durch die ODT SAMs wurde eine deutliche Erhöhung des Kontaktwiderstands auf 17 $k\Omega$ gemessen. Die A-PEG SAM erhöhte den Widerstand auf 6 $k\Omega$. In beiden Fällen wurde eine lineare Kennlinie zwischen verschiedenen Leiterbahnen gefunden. Die Erhöhung des Kontaktwiderstands wird daher auf eine

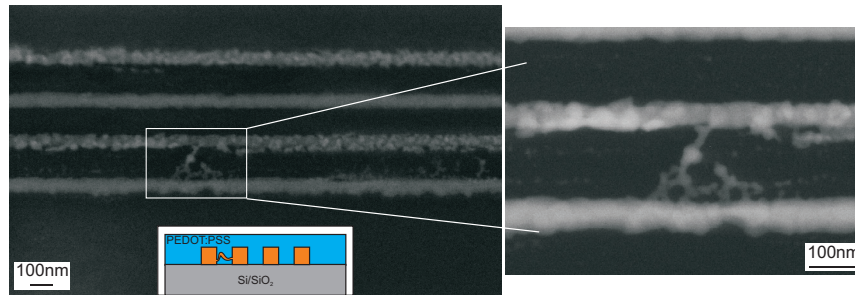


Abbildung 6.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer 100 nm Bottom-Elektrode. Die Elektroden sind mit 77 nm PEDOT:PSS beschichtet, wodurch die Aufnahmen leicht unscharf sind. Zwischen den unteren beiden Leiterbahnen wurde eine Spannung von +5 V angelegt, wodurch ein Filament gebildet wurde.

Verringerung der effektiven Kontaktfläche von Polymer und Elektrode zurückgeführt. Auf Grund von Defekten können die SAMs die Leiterbahnen nicht lückenlos bedecken und es kommt zu Polymer-Gold Kontakten an den Defektstellen. Es wird angenommen, dass ODT SAMs die Leiterbahnen besser zu bedecken vermögen als die A-PEG SAMs und daher der Kontaktwiderstand im letzteren Fall niedriger ausfällt.

6.2 PEDOT:PSS in Crossbar-Strukturen

Der leitfähige Polymer PEDOT:PSS dient als Modellsystem zur elektrischen Charakterisierung der hier vorgestellten gedruckten Crossbar-Strukturen. Durch die im vorangehenden Kapitel dargestellten Untersuchungen sind die elektrischen Eigenschaften des Polymers weitgehend bekannt. Auch lässt sich PEDOT:PSS durch Rotationsbeschichtung auf planare Substrate aufbringen. Die Verwendung von Dünnschichten erlaubt eine leichte Integration des Polymers in gedruckte Crossbar-Strukturen. Jedoch führt eine durchgehende Schicht aus leitfähigem Material zwischen Bottom- und Top-Elektrode zu Übersprechen (engl. *Crosstalk*) zwischen verschiedenen Leiterbahnen und Kreuzungspunkten. Das grundlegende elektrische Verhalten solcher Strukturen wurde zum einen anhand von Simulationen untersucht. Des Weiteren wurden die verschiedenen PEDOT:PSS Varianten als Zwischenschicht in gedruckte Crossbar-Strukturen eingearbeitet und deren Leitfähigkeit gemessen. Durch die Bestimmung einer Materialeigenschaft (in diesem Fall der Leitfähigkeit) durch Messungen mit Crossbar-Strukturen wird die Funktionsfähigkeit der Strukturen abschließend demonstriert. In diesem Zuge wurden auch verschiedene Wege zur Strukturierung des Polymers evaluiert.

6.2.1 Simulation einer Au-PEDOT:PSS-Au Brücke

In einer Crossbar-Struktur gibt es viele parallele Pfade, über die ein elektrischer Strom fließen kann. Grundsätzlich gilt hier, dass der Weg mit dem geringsten Widerstand bevorzugt wird. In guter Näherung kann somit davon ausgegangen werden, dass bei einer 2-Punktmessung zwischen einer Bottom- und einer Top-Elektrode der Großteil des Stroms durch den direkten Kontakt im Kreuzungspunkt der Leiterbahnen fließt. Befindet sich PEDOT:PSS in einem Kreuzungspunkt, verändert sich der Widerstand. Die spezifische Leitfähigkeit des Materials lässt sich dann aus dem gemessenen Widerstand und dem Volumen des Polymers im Kreuzungspunkt mit Gleichung 2.11 berechnen. Befindet sich das Material jedoch nicht nur lokal in den Kreuzungspunkten, sondern ist eine durchgehende Zwischenschicht, kommt es durch die weiteren Pfade zum *Crosstalk*. Der Einfluss des *Crosstalk* wurde durch Simulation eines Kreuzungspunktes mit durchgehender Zwischenschicht untersucht und die Abhängigkeit vom Kontaktwiderstand näher betrachtet. So war insbesondere die Fragestellung, inwieweit sich aus einer Messung mit durchgehender Schicht die spezifische Leitfähigkeit unter der Annahme berechnen lässt, dass sich das Material nur lokalisiert in dem Kreuzungspunkt befindet.

Zur Simulation wurde die Software *COMSOL Multiphysics 3.4* verwendet. Diese Software basiert auf der Methode der finiten Elemente. Mit ihr wurde die Geometrie der Crossbar-Strukturen nachgebildet und der Strom durch eine leitfähige Zwischenschicht simuliert. Die Geometrie besteht aus sieben Quadraten und ist in Abbildung 6.6 A) gezeigt. In der Mitte befindet sich eine quadratische Schicht, welche das PEDOT:PSS darstellt. Die Kantenlängen in x- und y-Richtung betragen $5\text{ }\mu\text{m}$ und die Dicke (z-Richtung) wurde zu 50 nm gewählt. Der Koordinatenursprung liegt exakt in der Mitte. Auf der Schicht befindet sich eine Leiterbahn, die Top-Elektrode. Unterhalb der Schicht ist eine weitere Leiterbahn, welche um 90° zur oberen gedreht ist (Bottom-Elektrode). Beide Leiterbahnen sind in drei Abschnitte unterteilt, um den Stromfluss in den einzelnen Untereinheiten separat berechnen zu können. Die Breite der Leiterbahnen ist analog zu den in Abschnitt 5 gezeigten

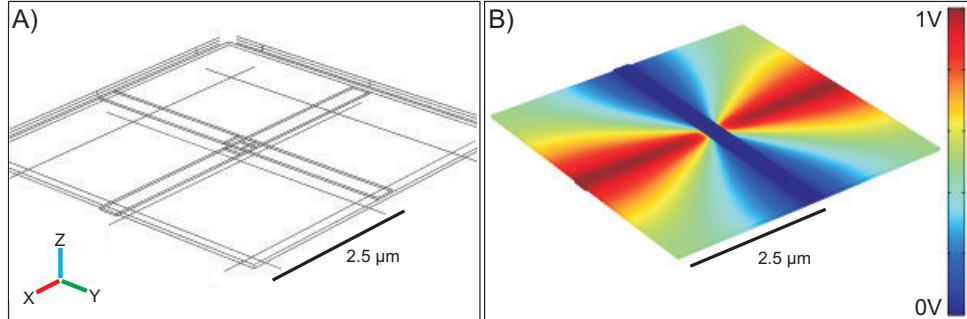


Abbildung 6.6: Simulation eines Crossbar Kreuzungspunktes mit einer leitfähigen Zwischenschicht. A) Geometrie der Simulation, bestehend aus zwei um 90° zueinander gedrehten Leiterbahnen, welche zur Berechnung in drei Abschnitte unterteilt wurden, und einer leitfähigen Zwischenschicht. B) Ergebnis der Simulation der Potentialverteilung auf der Oberfläche ohne Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes.

Strukturen 300 nm mit einer Höhe von 30 nm.

Zur Simulation der elektrischen Ströme wurden den geometrischen Objekten spezifische Leitfähigkeiten zugewiesen. Für die Leiterbahnen wurde die spezifische Leitfähigkeit von Gold ($4.7 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$) und für die PEDOT:PSS Schicht der Wert von *Clevios P* (10 S/cm) verwendet. Der Oberseite der Top-Elektrode wurde ein fixes Potential von 0 V und der Unterseite der Bottom-Elektrode ein Potential von 1 V zugewiesen. Des Weiteren wurde bei der Berechnung ein anisotropes Netz gewählt, da die Abmessungen des Simulationsvolumens in lateraler Richtung deutlich größer waren als in vertikaler Richtung. Die Software berechnet die stationäre Potentialverteilung im Simulationsvolumen. In Abbildung 6.6 B) ist die Potentialverteilung auf der Oberfläche für den Fall ohne Kontaktwiderstand gezeigt. Aus dieser Verteilung lässt sich die Stromdichte im Material berechnen. In Abbildung 6.7 A) ist die Stromdichte in z-Richtung (linke Spalte) und in xy-Richtung (rechte Spalte) in Falschfarbendarstellung gezeigt. Die Abbildung zeigt einen Schnitt bei $z = 0$ durch die PEDOT:PSS Schicht. Anhand der Stromdichte in z-Richtung lässt sich qualitativ erkennen, in welchen Bereichen der Strom in das Material ein- bzw. austritt. Ein System, bei welchem sich Material nur lokalisiert im Kreuzungspunkt befindet, würde keine Stromdichte in xy-Richtung aufweisen. Da hier sehr wohl eine Stromdichte in xy-Richtung vorhanden ist, wird damit qualitativ die Abweichung von der vereinfachten Annahme deutlich. Ohne Berücksichtigung eines Kontaktwiderstandes (Abb. 6.7 A)) ist der Stromfluss in z-Richtung hauptsächlich unmittelbar im Kreuzungspunkt vorhanden. Über die Zuleitung wird nur ein geringer Teil der Stroms abgegeben. Dennoch ist ein Strom in xy-Richtung vorhanden, wodurch der Widerstand zwischen den Elektroden geringer ausfällt, als wenn nur Material lokal im Kreuzungspunkt vorhanden wäre.

Zur Berücksichtigung des Kontaktwiderstands wurde ein zusätzlicher Widerstand zwischen den Kontaktflächen der Elektroden und der PEDOT:PSS Schicht simuliert. Es wurden zwei Szenarien betrachtet. Zum einen wurde ein Wert von 2000Ω als Widerstand für die gesamt-

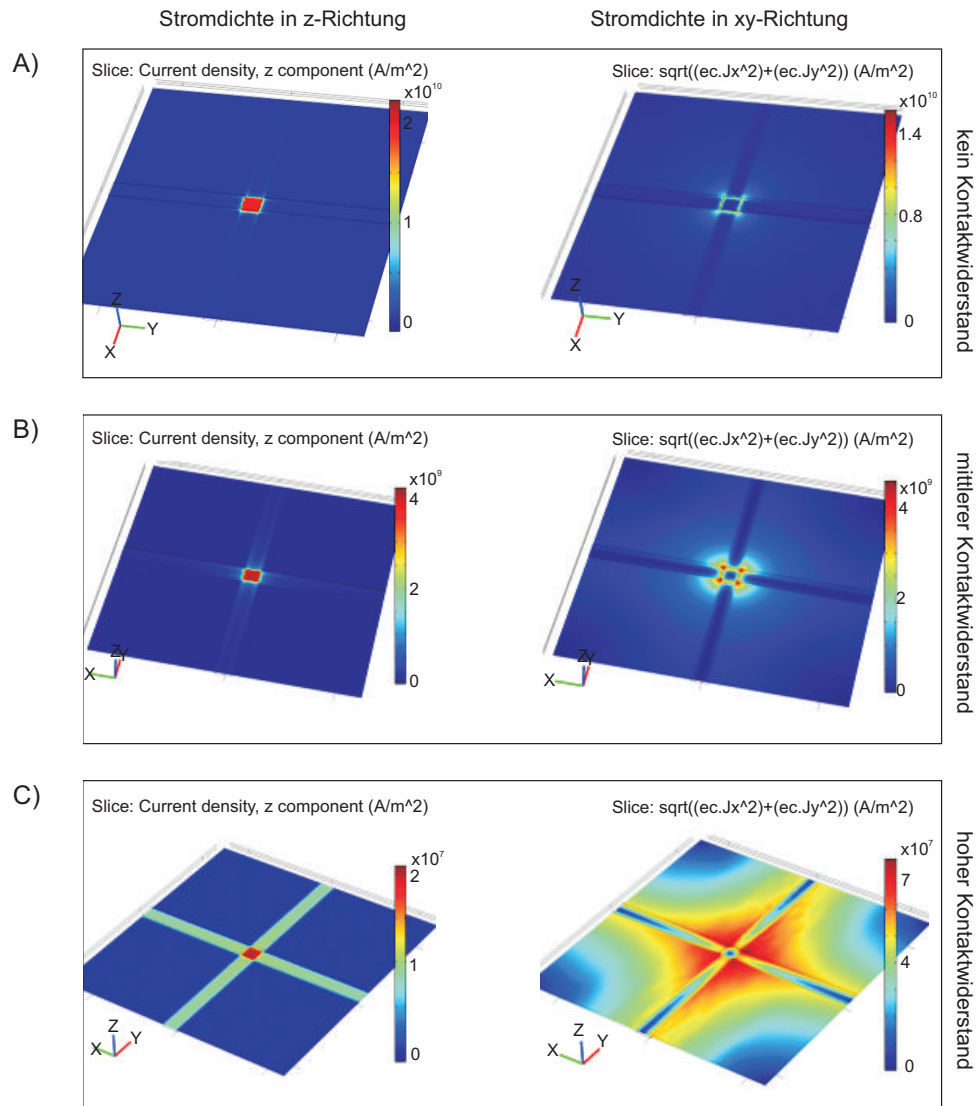


Abbildung 6.7: Ergebnisse der Simulationen mit *COMSOL*. Gezeigt ist die Stromdichte in Falschfarbendarstellung in einer horizontalen Ebene in der leitfähigen Zwischenschicht für verschiedenen Kontaktwiderstände. Die linke Spalte zeigt die vertikale Stromdichte und die rechte Spalte die laterale Stromdichte.

Kontakt- widerstand	Strom bei 1 V in A	resultierende Leitfähigkeit in S/cm
keiner	0.0030	16.67
mittel	0.0011	6.11
hoch	0.0004	2.22

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Simulationen eines Kreuzungspunktes mit einer 50 nm Zwischenschicht der Leitfähigkeit 10 S/cm. Für unterschiedliche Kontaktwiderstände wurde der gesamte Strom, welcher über die Leiterbahnen abfließt, bei 1 V Spannung berechnet. Aus diesen Messwerten wird auf die Leitfähigkeit der Zwischenschicht zurückgeschlossen.

te zusätzliche Schicht gewählt (Szenario „mittlerer Kontaktwiderstand“). Dies entspricht dem in Abschnitt 6.1 gemessenen Wert von *Clevios P*. Des Weiteren wurde ein Wert gewählt, welcher um einen Faktor 250 größer als der von *Clevios P* ist (Szenario „hoher Kontaktwiderstand“). Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 6.7 B) und C) gezeigt. Auf Grund des Kontaktwiderstandes wird auch durch die Zuleitungen Strom an das Material abgegeben bzw. vom Material aufgenommen. Ebenso vergrößert sich der Bereich, in welchem lateraler Ladungstransport stattfindet. Im Fall von mittlerem Kontaktwiderstand ist der Anteil des Stroms, welcher über die Zuleitungen in bzw. aus dem Polymer fließt, noch gering, während bei hohem Kontaktwiderstand ein signifikanter Anteil über die Zuleitungen fließt. Die Ursache liegt darin, dass die Oberfläche der Zuleitungen deutlich größer als die Kontaktfläche des Kreuzungspunktes ist. Bei niedrigem Kontaktwiderstand ist noch der Widerstand des Polymers limitierend für den Stromfluss. Bei hohem Kontaktwiderstand wird dieser zum limitierenden Faktor. Prinzipiell führt eine Kombination aus hohem Kontaktwiderstand und niedrigem Materialwiderstand am ehesten zu *Crosstalk*.

Um quantitative Aussagen für reale Messungen treffen zu können, wurde die Stromdichte auf der Oberfläche einer Elektrode (Zuleitung und Kreuzungspunkt) integriert und damit der Gesamtstrom berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Stromwerte sind somit simulierte Messwerte einer Messung bei 1 V. Unter der Annahme, dass sich der Polymer nur im Kreuzungspunkt befindet und somit ein Volumen von $300 \times 300 \times 50 \text{ nm}^3$ einnimmt, wurde auf die Leitfähigkeit zurückgerechnet. Die Werte sind in der rechten Spalte von Tabelle 6.2 aufgelistet. Es zeigt sich, dass ohne Berücksichtigung des Kontaktwiderstands ein zu großer Wert für die spezifische Leitfähigkeit des Polymers abgeschätzt werden würde. Auf Grund des Einfluss des Kontaktwiderstands wird bei realen Messungen jedoch ein zu geringer Wert erwartet. Die Simulationen zeigen, dass der Kontaktwiderstand im Fall von *Clevios P* nicht vernachlässigbar ist. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass eine exakte Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit durch Abschätzung mit einem einfachen Modell nicht realisierbar ist. Jedoch sind die Abweichungen vom Erwartungswert unterhalb einer Größenordnung. Daher ist eine hinreichend gute Abschätzung der Leitfähigkeit mit dieser Methode möglich.

Die Simulation zeigt weiter, dass die Verwendung von PEDOT:PSS Dünnschichten in *Crossbar*-Strukturen möglich ist, ohne die eigentliche Funktion des *Crossbars* aufzuheben. Die Grenzen der Simulation liegen zum einen in der Geometrie. Um die Rechenzeit moderat zu halten, wurden die Leiterbahnen und die Polymerschicht in lateraler Richtung nur

auf einer Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}$ simuliert. Unter Verwendung eines größeren Netzes bei der Berechnung der Geometrie, wurden auch größere Abmessungen simuliert (Kantenlängen $10 \times 10 \mu\text{m}$). Die Resultate waren deutlich unpräziser, zeigten jedoch qualitativ dasselbe Ergebnis. Dennoch ist es denkbar, dass bei realen Strukturen mit deutlich längeren Zuleitungen der Stromfluss über die Zuleitungen einen spürbaren Beitrag zum Gesamtstrom liefert.

Ein weiteres Problem der Simulation ist die Polymerschicht. Zur Simulation wurde lediglich die spezifische Leitfähigkeit des Materials unter der Voraussetzung vorgegeben, dass es sich um einen idealen ohmschen Leiter handelt. Somit werden Faktoren wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der Simulation nicht berücksichtigt werden.

6.2.2 PEDOT:PSS in PALO Crossbar Strukturen

Die Verwendung von biologischen Molekülen in Crossbar-Strukturen bedarf einer Verbesserung der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Molekül. PEDOT:PSS hat das Potential, diese Grenzfläche zu bilden [33, 131, 34]. Zur Integration von PEDOT:PSS in PALO Crossbar-Strukturen wurden die in Abschnitt 5 vorgestellten Strukturen verwendet. Dazu wurden die Bottom-Elektroden vor dem Druckprozess mit PEDOT:PSS beschichtet. Dabei wurden die Protokolle aus Abschnitt 4.2 zur Rotationsbeschichtung benutzt. Der Polymer kann die Topographie der Bottom-Elektroden problemlos bedecken. In Abbildung 6.8 ist eine REM Aufnahme des Querschnitts von beschichteten Bottom-Elektroden gezeigt. Die Schichtdicke des PEDOT:PSS beträgt 55 nm, während die Leiterbahnen eine Schichtdicke von 40 nm aufweisen.

Durch Drucken der Top-Elektroden werden Au-PEDOT:PSS-Au Brücken in den Kreuz-

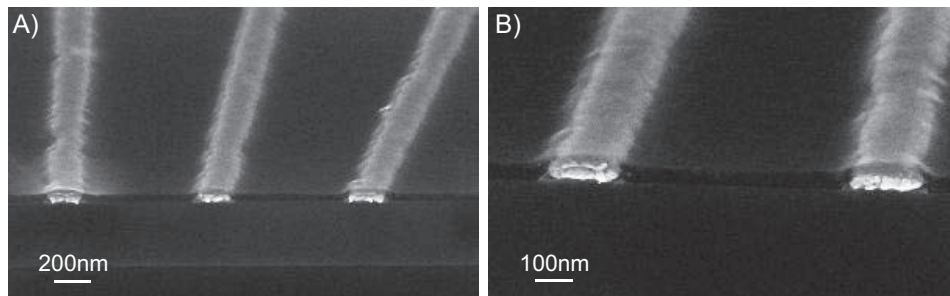


Abbildung 6.8: A) Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bruchkante von einer mit PEDOT:PSS beschichteten Bottom-Elektrode. B) Vergrößerte Aufnahme des selben Ausschnitts. Der Polymer passt sich problemlos an die Korruptionen an.

zungspunkten der Crossbar-Strukturen hergestellt. In Abbildung 6.9 sind Mikroskopbilder von Crossbar-Strukturen mit PEDOT:PSS gezeigt. Die unterschiedliche Farbe der Substrate ist durch unterschiedliche Schichtdicken des PEDOT:PSS bedingt. Es wurden keine Probleme bei der Haftung zwischen Top-Elektrode und Polymer festgestellt.

Das PALO Layout der Elektroden beinhaltet Verlängerungen der Zuleitungen für die Top-Elektrode neben den Bottom-Elektroden. Mit überlappenden Kontaktpads werden diese

beim Drucken verbunden. Durch die Beschichtung mit PEDOT:PSS werden diese Kontaktpads der Top- und der Bottom-Elektrode ebenfalls bedeckt und es entstehen zusätzlichen Au-PEDOT:PSS-Au Brücken (vgl. Einsatz in Abb.6.9). Zwar haben diese eine wesentlich größere Oberfläche als die eigentlichen Kreuzungspunkte, weshalb ihr Einfluss gering geschätzt wird. Dennoch kann ein Effekt auf die Messungen nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Als Kontrolle diente die Messung des Widerstands der Top-Elektroden und der Vergleich zum Widerstand von Crossbar-Strukturen mit Au-Au Kontakten (siehe Kapitel 5.5, Abb. 5.12, S.76). In einige Fällen wurde ein verringerter Widerstand gemessen, was darauf schließen lässt, dass hier die gesamte Polymerschicht den Strom führte und nicht nur die Top-Elektrode. Daher wurden verschiedene Wege getestet, die Bedeckung der überlappenden Kontaktpads zu verhindern.

Es wurden verschiedene Strukturierungsmöglichkeiten von PEDOT:PSS Schichten evaluiert.

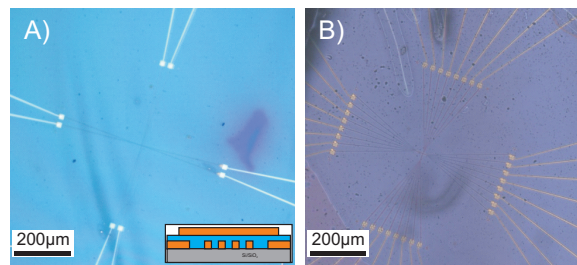


Abbildung 6.9: Mikroskopbilder von Crossbar-Strukturen. Die Bottom-Elektroden wurden vor dem Drucken der Top-Elektrode mit PEDOT:PSS beschichtet. Der Polymer befindet sich ebenfalls auf den Kontaktpads für die Top-Elektrode.

luiert. Neben dem Entfernen des Polymers von den Kontaktpads ist es wünschenswert, PEDOT:PSS lokal in den Kreuzungspunkten deponieren zu können, ohne die Räume zwischen den Leiterbahnen zu füllen. Ebenso könnte das Drucken eines leitfähigen Polymers mittels weicher Lithographie die elektrische Adressierung von Biomolekülen erleichtern. Somit wurden *Nanoimprint Lithography* (NIL) und *micro Contact Printing* (μ CP) als lithographische Techniken zur Strukturierung von PEDOT:PSS evaluiert. Da jedoch für die in diesem Abschnitt behandelte Fragestellung eine hochauflösende Technik nicht nötig war, werden im Folgenden zwei andere und vergleichsweise einfache und praktikable Wege dargestellt. Die Strukturierung mittels NIL und μ CP wird im Anhang A auf S. 115 behandelt.

Die einfachste Methode war das nachträgliche Entfernen des Polymers durch mechanischen Abtrag. Mit Hilfe von angefeuchteten Schaumstoffstäbchen ließ sich der Polymer von den überlappenden Kontaktpads entfernen. In Abbildung 6.10 A) ist eine Bottom-Elektrode mit frei gewischten Pads gezeigt.

Alternativ wurde der Polymer durch Ätzen in Sauerstoffplasma entfernt. Dazu wurde auf eine beschichtete Bottom-Elektrode eine Schattenmaske so platziert, dass die eigentlichen Leiterbahnen abgedeckt waren. In einer RIE Anlage wurde dann der Polymer entfernt (Ätzrate ~ 40 nm / min). Abbildung 6.10 B) zeigt eine mit PEDOT:PSS beschichtete Bottom-Elektrode, bei welcher die Kontaktpads für die Top-Elektrode freigeätzt wurden. Diese

Methode erwies sich als besser reproduzierbar als das mechanische Entfernen. Mit beiden Varianten war es möglich, die Kontaktpads optisch rein zu bekommen.

Auf diese Weise wurden Crossbar-Strukturen mit *Clevios P* in den Kreuzungspunkten

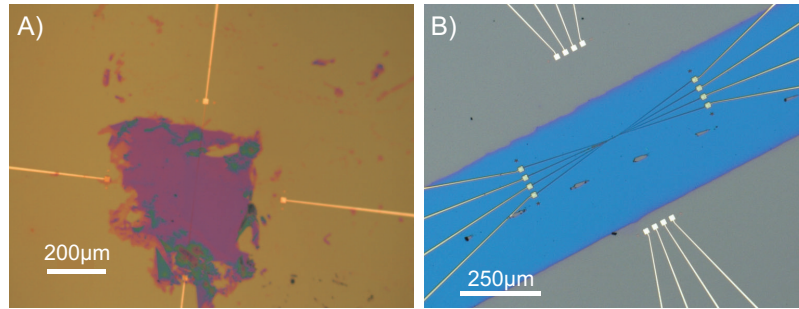


Abbildung 6.10: A) Bottom-Elektrode mit PEDOT:PSS. Die Polymerschicht lässt sich mechanisch mit Hilfe von Schaumstoffstäbchen entfernen. B) Die Polymerschicht wurde durch Ätzen mit Sauerstoff und einer Schattenmaske strukturiert.

und frei gewischten bzw. frei geätzten Kontaktpads hergestellt. In den Messergebnissen wurde kein Unterschied zwischen diesen Methoden gefunden. Die elektrische Charakterisierung zeigte bei 30% der Strukturen einen leicht S-förmigen Verlauf der I-V Kennlinien, während die übrigen Strukturen lineare Kennlinien aufwiesen. In Abbildung 6.11 sind exemplarische I-V Kurven mit S-Form aus Crossbar-Messungen mit *Clevios P* gezeigt. Die Kontrollmessungen der Top- bzw. Bottom-Elektrode sind ebenfalls dargestellt². Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken und Elektrodengrößen durchgeführt. Daher sind die Absolutwerte nicht exakt vergleichbar. Der S-förmige Verlauf entspricht einem $I \sim V^2$ Zusammenhang, wie in Abbildung 6.12 gezeigt ist, und passt daher zu den in Abschnitt 6.1, Abb. 6.2 gezeigten Messungen sowie den Ergebnissen anderer Gruppen [39, 144]. Die linearen Kennlinien befinden sich in derselben Größenordnung wie die S-förmigen. Zudem gab es relative hohe Fluktuationen zwischen Messungen verschiedener Chargen. Es wird davon ausgegangen, dass die Variationen durch die intrinsischen Eigenschaften des Polymers hervorgerufen werden. Zum einen wurden die Messungen an Luft durchgeführt, weshalb der Einfluss der Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden kann [41]. Zum anderen ist PEDOT:PSS auf molekularer Ebene ein relativ inhomogenes Material [39, 38]. Es ist denkbar, dass die Abmessungen der Kreuzungspunkte an die Größenordnung der Domainstrukturen des Polymers herankommen und daher lokale Inhomogenitäten der Leitfähigkeit sich nicht herausmitteln.

Die elektrische Charakterisierung der leitfähigen Polymere wurde hauptsächlich im Spannungsbereich ± 1 V durchgeführt. Versuche bei höheren Spannungen zeigten Fluktuationen, welche sich zwischen verschiedenen Strukturen nicht reproduzieren ließen. In Abbildung 6.13 sind exemplarische I-V Kennlinien im Spannungsbereich bis 5 V gezeigt. Als Grund

²In einigen Fällen deckt der PDMS Block der Top-Elektrode einen Teil der Bondpads ab, sodass eine Kontrollmessung nicht immer möglich war

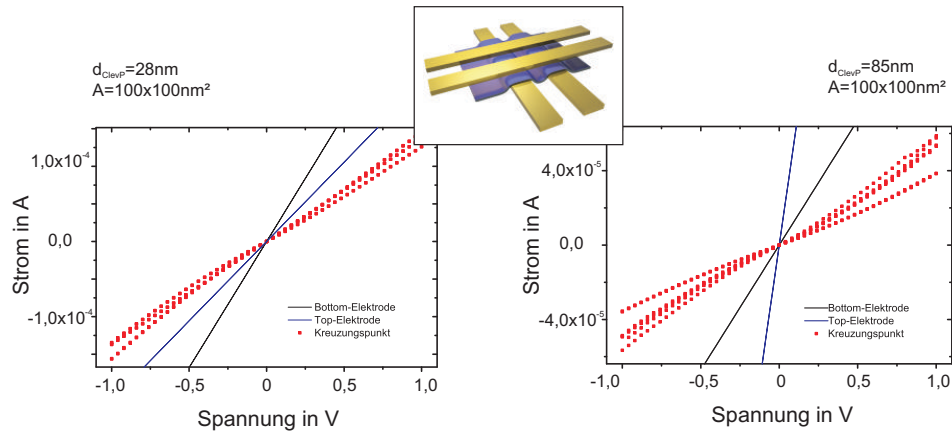


Abbildung 6.11: I-V Kurven von Kreuzungspunkten verschiedener Crossbar-Strukturen mit *Clevios P*. Bei einem Drittel der Messungen zeigt der Verlauf der Kurven eine leichte S-Form.

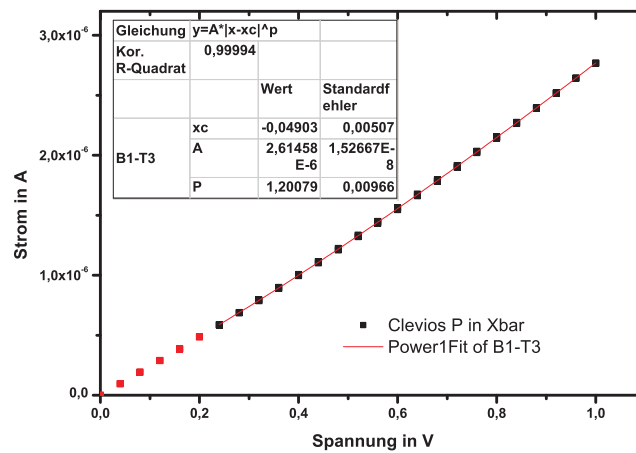


Abbildung 6.12: I-V Kennlinie aus Kreuzungspunkten eines Crossbars mit *Clevios P*. Während bei kleinen Spannungen die Kennlinie linear ist, wird bei höheren Spannungen eine leichte $I \sim V^2$ Abhängigkeit gefunden.

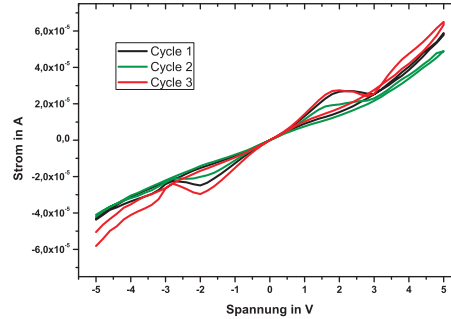


Abbildung 6.13: I-V Kurve eines Kreuzungspunktes mit *Clevios P* bei hohen Spannungen.

Variante (Produktname)	spez. Leitfähigkeit aus Xbar Messungen in S/cm
<i>Clevios PH</i>	1.5
<i>Clevios P</i>	5.3
<i>Clevios PH1000</i>	14.8
<i>Clevios FE</i>	22.9

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Messung der spezifische Leitfähigkeit verschiedener PEDOT:PSS Varianten in Crossbar Messungen.

für derartige Effekte kommen verschiedene Ursachen in Frage. Ein Verhalten wie es in Abb. 6.13 zu sehen ist wird auf oxidative Prozesse an der Grenzfläche von Polymer und Gold-elektrode zurückgeführt. Restwasser, welches sich in der PEDOT:PSS Schicht befindet, führt durch Elektrolyse zur Gasentwicklung. Das entstehende Volumen ist in der Brücke eingesperrt und es kommt zur Delamination und damit Zerstörung der Brücke [132]. Ebenso ist das Ausbilden von Filamenten, wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde, wahrscheinlich. Ein bipolares Schalten, wie es von Jeong et al. bei Aluminium-PEDOT:PSS-Aluminium Brücken gezeigt wurde, ist nicht beobachtet worden [144].

Neben *Clevios P* wurden auch die Varianten *PH*, *PH1000* und *FE* in Crossbar-Strukturen untersucht. Exemplarische I-V Kurven sind in Abbildung 6.14 A)-C) gezeigt. Ein Drittel der Messungen mit *Clevios PH* zeigten ebenfalls S-förmige Kennlinien. Hingegen waren alle Messungen mit *PH100* und *FE* linear. Im Fall von *Clevios FE* wurden deutlich reduzierte Widerstände von sowohl Bottom- als auch Top-Elektrode gemessen. Es wird davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit dieser Variante in Kombination mit dem Kontaktwiderstand so hoch ist, dass der *Crosstalk* das elektrische Verhalten der Strukturen dominiert. Dies entspricht einer Situation, wie sie in Abschnitt 6.2.1 für *Clevios P* mit hohem Kontaktwiderstand simuliert wurde.

Zum Vergleich der verschiedenen Polymere ist in Abbildung 6.14 D) die Stromdichte in semilogarithmischer Darstellung aufgetragen. Zusätzlich wurden die Werte auf eine einheitliche Schichtdicke normiert. Jedoch wurde nicht berücksichtigt, dass die unterschiedlichen Messungen teilweise unterschiedliche Widerstände der Zuleitungen aufwiesen.

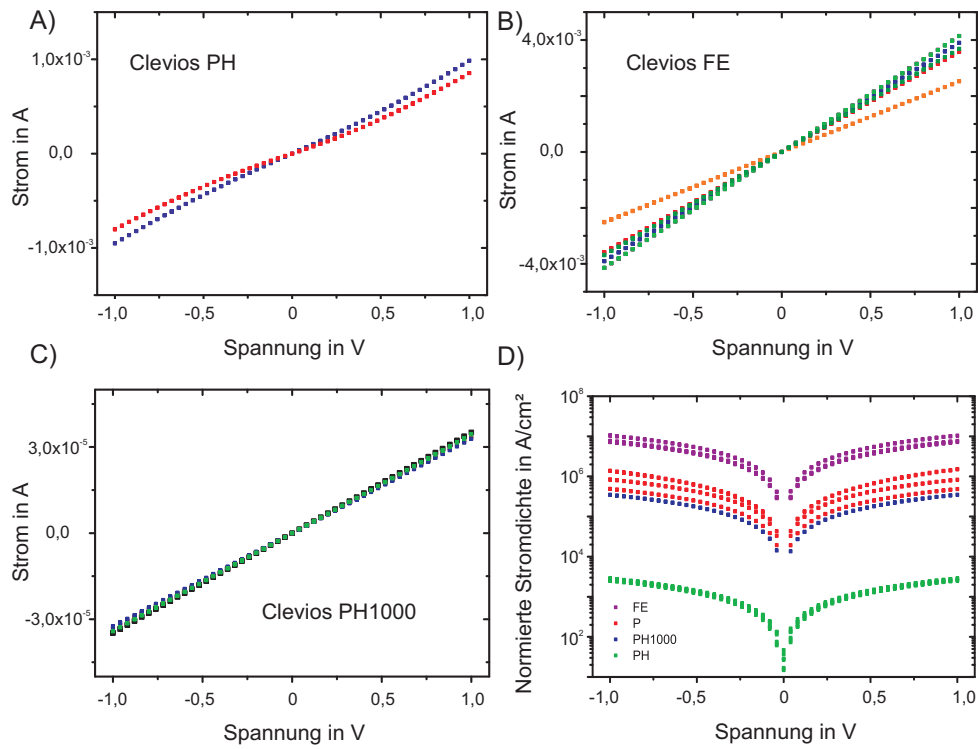


Abbildung 6.14: A)-C) I-V Kurven von *Clevios PH*, *FE* und *PH1000* aus Crossbar-Messungen. Nur bei *Clevios PH* wurde ebenfalls ein leicht S-förmiger Verlauf gefunden. D) Semilogarithmische Darstellung der Stromdichte bei Crossbar Messungen mit den verschiedenen Polymeren.

Um alle Einflüsse berücksichtigen zu können, wurde aus den I-V Kurven durch lineare Anpassungen der Widerstand der Kreuzungspunkte berechnet. Unter Berücksichtigung des Widerstands der Zuleitung und der Annahme, dass nur das Polymermaterial unmittelbar im Kreuzungspunkt zu diesem Widerstand beiträgt, wurde auf die spezifische Leitfähigkeit zurückgerechnet. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse aufgelistet. Die Werte für *Clevios P*, *PH* und *PH1000* stimmen im Rahmen der erwarteten Messgenauigkeit mit den Werten aus Tabelle 6.1 überein. Ebenso ist die spezifische Leitfähigkeit von *Clevios FE* am größten. Jedoch weicht dieser Wert deutlich sowohl von den Herstellerangaben als auch von den vorher gemessenen ab. Der Grund wird in dem bereits erwähnten *Crosstalk* zwischen verschiedenen Leiterbahnen gesehen. Die Leitfähigkeit von *Clevios FE* in Kombination mit dem Kontaktwiderstand führt zu einer Situation ähnlich der in Abschnitt 6.2.1 für den Fall „hoher Kontaktwiderstand“ simulierten. Daher ist für die lokal adressierten Filme die spezifische Leitfähigkeit von *Clevios FE* deutlich reduziert. Es kann bei dieser Variante nicht mehr davon ausgegangen werden, dass der größte Anteil des Stroms über die Leiterbahnen abfließt, sondern direkt durch den Polymer.

7 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden Flächenkontakte zwischen organischen Molekülen und metallischen Elektroden untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der technologischen Realisierung einer Elektroden-Molekül-Elektroden Konfiguration. In diesem Zusammenhang wurde einerseits die Technik der Tropfen-Elektroden als Top-Kontakt untersucht. Auf der anderen Seite wurde eine anwendungsbezogenere Technik in Form von gedruckten Crossbar-Strukturen entwickelt.

Die Verwendung eines bei Raumtemperatur flüssigen Metalls gestattet die Kontaktierung von Monolagen organischer und biologischer Moleküle, ohne diese zu beschädigen [7, 49]. Die Einführung dieser Technik erlaubte die elektrische Untersuchung selbstorganisierter Monolagen (engl. *Self Assembled Monolayer*, SAM) von Alkanthiolen in Elektrode-SAM-Elektroden Brücken. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Variante dieser Methode vorgestellt. Es wurde ein Elektrodenfeld aus Mikroelektroden (engl. *Multy Electrode Array*, MEA) auf einem Silizium-Chip als Bottom-Elektrode verwendet. Das Eutektikum aus Gallium und Indium (EGaIn) bildete die Tropfen-Elektroden. Damit wurde eine parallele Herstellung von 64 Brücken mit einem einzigen Tropfen ermöglicht.

Es stellte sich heraus, dass die Oberflächenbeschaffenheit eines MEA Chips die Fließeigenschaften des EGaIn Tropfens bestimmt. Um zu gewährleisten, dass der Tropfen in die Öffnungen auf dem MEA Chip einfließt, war die Hydrophilisierung der Oberfläche durch Sauerstoffplasma notwendig. Auch ist die Reinheit der Elektrodenoberfläche eine entscheidende Voraussetzung, um elektrische Untersuchungen von SAMs durchführen zu können. Insbesondere ÄtZRückstände von der Herstellung machten eine intensive Reinigung der MEA Chips notwendig.

Mit MEA Chips als Bottom-Elektroden in Kombination mit EGaIn als Tropfen-Kontakt wurde zunächst der Mechanismus des Ladungstransports an Modellmolekülen untersucht. Dazu wurden die organischen Moleküle 1-Octadecanethiol ($CH_3 - (CH_2)_{17} - SH$, ODT) und Amino-hexaethylenglykol-Undecanethiol ($HS - (CH_2)_{11} - (O - CH_2 - CH_2)_6 - NH_2$, Amino-PEG) verwendet. Während ODT ein weitgehend symmetrisches und gut untersuchtes Molekül ist, weist Amino-PEG durch die Kopfgruppe eine Asymmetrie auf. Bei beiden Molekülen konnten I - V Kennlinien in Elektroden-SAM-Elektroden Brücken gemessen werden. Die Kurven lassen sich durch das Simmons-Modell beschreiben, wodurch direktes Tunneln als Transportmechanismus für kleine und mittlere Spannungen identifiziert wurde. Dies entspricht den Erwartungen für Alkanthiole [104]. Die Werte für die Barrierenhöhe und den Formfaktor von ODT ($\Phi_{ODT} = 1.78$ eV und $\alpha_{ODT} = 0.67$) stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit anderen Arbeiten überein [108, 109, 110]. Das Amino-PEG zeigt leicht andere Werte ($\Phi_{PEG} = 1.5$ eV und $\alpha_{PEG} = 0.6$) und eine Asymmetrie in der I - V Kurve. Dies entspricht ebenfalls den Erwartungen, da der Einfluss der Endgruppe des Moleküls hier eine große Rolle spielt [16, 17].

Des Weiteren konnte mit Hilfe der TVS-Darstellung ein Übergang zum Fowler-Nordheim

Tunneln bei höheren Spannungen nachgewiesen werden. Insbesondere der Übergangspunkt zwischen diesen Mechanismen unterscheidet sich bei ODT und Amino-PEG deutlich. Da die Barrierenhöhe der Moleküle ähnliche Werte zeigt, wird tendenziell eine Abhängigkeit des Übergangspunktes von der Moleküllänge gesehen, wie sie von Simmons beschrieben wird [10, 12].

Die Ergebnisse der Tropfen-Elektroden-Experimente mit Alkanthiolen zeigen, dass sich MEA Chips als Bottom-Elektroden zur Untersuchung des Ladungstransports verwenden lassen. Des Weiteren wurden Oligopeptide der Aminosäure Asparaginsäure (D) (Kettenlänge 3-6) als biologisches Modellsystem untersucht. Am C-Terminus dieser Oligopeptide befand sich ein Cystein (C), welches die Immobilisierung der Moleküle auf Goldoberflächen erlaubt [124]. Zum Vergleich dieser D-Peptiden wurde ein Oligopeptid des Alanin (A) mit der Sequenz CAAA herangezogen. Durch Oberflächenplasmonresonanzspektroskopie (engl. *Surface Plasmon Resonance*, SPR) und Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Microscope*, AFM) wurde gezeigt, dass die Peptide eine Monolage auf Goldoberflächen bilden. Auch konnte der Oberflächenanteil, der auf Grund von Defekten unbedeckt bleibt, mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungen abgeschätzt werden. Mit Hilfe der MEA Chips und EGaIn Tropfen wurden molekulare Brücken mit Monolagen der Oligopeptide untersucht. Es konnten I - V Kennlinien aller Peptide aufgenommen werden. Obwohl die Kennlinien mitunter stark von einer Beschreibung nach Simmons abweichen, wurde direktes Tunneln als dominanter Ladungstransport festgestellt. Auch konnte die Barrierenhöhe der Peptide CDDD und CAAA zu $\Phi_{CDDD} = 3.8 \text{ eV}$ und $\alpha_{CDDD} = 0.99$ bzw. $\Phi_{CAAA} = 3.2 \text{ eV}$ und $\alpha_{CAAA} = 0.99$ bestimmt werden. Des Weiteren wurden starke Schwankungen in den Kennlinien zwischen verschiedenen Brücken gefunden. Eine statistische Analyse dieser Variationen führte zu dem Schluss, dass die Peptide einen deutlich geringeren Grad der Selbstorganisation erreichen als Alkanthiole. So führen flach liegende Moleküle im Gegensatz zu aufrechten zu einer Verringerung der effektiven SAM Dicke. Da beim direkten Tunneln die Schichtdicke exponentiell den Ladungstransport beeinflusst, führen ungeordnete Moleküle zu Fluktuationen in den Kennlinien.

Elektrische Messungen auf molekularer Ebene haben auch im Allgemeinen eine hohe Variation in den Ergebnissen. Daher wird oft eine hohe Statistik benötigt, um zuverlässige Aussagen über das untersuchte Molekül zu treffen. Die hier vorgestellte parallele Herstellung vieler Brücken ist daher eine sinnvolle Ergänzung der Tropfen-Elektroden-Technik.

Des Weiteren ist die Kontaktfläche zwischen Tropfen-Elektrode und Bottom-Elektrode durch die Abmessungen der MEA Elektroden definiert. Diese liegt deutlich unterhalb der üblicherweise verwendeten Kontaktflächen in Tropfen-Elektroden-Experimenten und ist damit näher an den Bedingungen von Flächenkontakten in potentiellen Anwendungen.

Jedoch birgt diese Technik auch verschiedene Probleme. Die Variationen in Tropfen-Elektroden Experimenten sind durch die Rauigkeit des Substrates bestimmt. So führt die Rauigkeit der Metallfilme zu Fluktuationen, da die effektive Kontaktfläche von Elektrode zu Elektrode stark variiert. Durch die Verwendung von atomar glatten Schichten (*Template Stripped*, TS) kann dieser Effekt minimiert werden [104, 105]. Jedoch ist die Herstellung von TS-Au Schichten nicht mit den Herstellungstechniken eines MEA Chips vereinbar.

Zur Verringerung der Fluktuationen wurde die Verwendung des leitfähigen Polymers PEDOT:PSS als Interface zwischen SAM und Tropfen-Elektrode untersucht. Aus anderen Arbeiten ist bekannt, dass PEDOT:PSS das Potential hat, den elektrischen Kontakt zwischen SAMs und Metallelektroden bilden zu können [33, 131]. In dieser Arbeit wurde

zunächst die Morphologie des Polymers untersucht. Es zeigte sich, dass sich PEDOT:PSS sehr gut eignet, um konformalen Kontakt zu rauen Oberflächen zu bilden. Auch führte eine PEDOT:PSS Schicht zwischen SAM und EGaIn Tropfen zu einer deutlichen Reduktion der Fluktuationen. Jedoch stellte sich heraus, dass PEDOT:PSS und EGaIn auf Grund unterschiedlicher Austrittsarbeiten keinen ohmschen Kontakt herstellen. Dadurch wird die Kennlinie des Systems so stark nichtlinear, dass eine Untersuchung des Ladungstransports in Au-SAM-PEDOT:PSS-EGaIn Brücken nur bedingt möglich ist.

Die Ausbeute der gezeigten Messungen wurden hauptsächlich durch zwei Faktoren reduziert. Das Auftreten von Kurzschlüssen wird auf die Rauigkeit von aufgedampften Metallfilmen zurückgeführt. Es wird angenommen, dass eine Technik zur Herstellung von atomar glatten Goldschichten auf Waferskala hier eine deutliche Verbesserung bewirken würde. Der zweite Faktor ist das Ausbleiben des elektrischen Kontakts zwischen EGaIn und SAM. Die Oberfläche der Chippassivierung bestimmt, wie gut ein EGaIn Tropfen in die Elektrodenöffnungen hinein fließen kann. Eine Sauerstoffplasmabehandlung des Chips vor der Beschichtung mit Molekülen hat hier einen positiven Effekt. Jedoch sind weitere Untersuchungen sinnvoll, um die Ausbeute dieser Experimente zu verbessern. So könnte diese Problematik umgangen werden indem die Elektroden als erhabene Leiterbahnen konzipiert werden. Dazu wäre jedoch eine vollständig neues Design der MEA Chips notwendig. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich MEA Chips als Bottom-Elektroden in Tropfen-Elektroden-Experimenten verwenden lassen. Der Vorteil dieser Variante wird in der parallelen Herstellung vieler Brücken gesehen, wodurch eine statistische Untersuchung von molekularen Brücken erleichtert wird.

Zur grundsätzlichen Untersuchung von Metall-SAM-Metall Brücken sind Tropfen-Elektroden-Experimente gut geeignet. Jedoch ist es auf Grund der flüssigen Elektrode nahezu ausgeschlossen, diese Technik mit integrierten Schaltkreisen zu verbinden. Ein viel versprechender Weg zu molekularen Brücken in modernen Chips ist das Drucken von Metallfilmen. Diese Kategorie der weichen Lithographie (engl. *Soft Lithography*, SL) ermöglicht prinzipiell die Herstellung von Brücken mit biologischen Molekülen, welche die ansonsten aggressiven Bedingungen bei der Prozessierung nicht überstehen. Auch wenn eine große Zahl verschiedener Techniken auf dem Gebiet der SL existiert, konnte sich bisher keine Technik kommerziell durchsetzen. Dies liegt mitunter daran, dass abhängig von der Fragestellung sehr spezielle Anforderungen an die Drucktechnik gestellt werden. Daher wurde in dieser Arbeit ein Druckverfahren weiterentwickelt, welches auf einem universellen Prozess, dem *Polymer Assisted Lift-Off* (PALO) Prozess, basiert. Dieser Prozess wurde mit ultravioletter *Nanoimprint Lithographie* (NIL), einer *Next-Generation* Technologie, kombiniert, um Strukturen im sub- μm Bereich zu erreichen. Damit war es möglich, molekulare Brücken in Form von Crossbar-Strukturen im sub-100 nm Bereich zu drucken.

Die Strukturierung mittels UV-NIL erforderte zunächst die Herstellung eines Stempels (sog. Mold). Dafür wurde ein Elektroden-Layout für Crossbar-Strukturen entwickelt, welches kompatibel zum PALO Prozess ist. Mittels Elektronenstrahlolithographie und reaktivem Ionenstrahlätzen (engl. *Reactive Ion Beam Etching*, RIBE) wurden Reliefstrukturen dieses Layouts in Siliziumoxid hergestellt. Abmessungen der Strukturen hinab bis 100 nm konnten problemlos erreicht werden. Strukturen bis zu 50 nm wurden ebenfalls hergestellt, jedoch erwies sich dies als Grenze für die Verkleinerung der Abmessungen. Eine hohe Defektrate von über 60% war hier der limitierende Faktor. Es ist grundsätzlich möglich,

Muster mit kleineren Abmessungen als 50 nm in Siliziumoxid herzustellen, jedoch ist dazu ein enormer technologischer Aufwand erforderlich. Insbesondere stellen beliebige und nicht periodische Muster wie die hier verwendeten Crossbar-Strukturen und deren Zuleitungen eine Herausforderung dar. Somit entsprechen die in dieser Arbeit gezeigten Strukturen dem aktuellen Stand der Technik bzw. gehen über diesen hinaus.

Bottom- und Top-Elektroden für Crossbar-Strukturen wurden auf separaten Substraten hergestellt. Nach der Optimierung der Prozessparameter für die NIL und RIBE konnten Bottom-Elektroden mit Leiterbahnbreiten von 500, 300, 200, 100 und 50 nm hergestellt werden. Die Strukturbreite blieb während der NIL weitgehend unverändert bzw. verschmälerte sich leicht beim Übertragen der Strukturen in die Metallschicht. Durch kontrolliertes Überätzen konnte auch eine gezielte Verringerung der Breite erreicht werden. Es wurde kein nennenswerter Unterschied in der Kantenrauigkeit zwischen negativem Muster der Strukturen auf dem Mold und den Elektroden selbst festgestellt. Dies zeigt, dass die Strukturtreue während des Übertrags der Strukturen erhalten bleibt.

Zur Herstellung der Top-Elektroden wurde der PALO Prozess modifiziert, um eine Strukturierung mit NIL zu ermöglichen. Die wasserlösliche Opferschicht, welche im ursprünglichen PALO Prozess aus Polyacrylsäure (PAA) besteht, führt zu einer verringerten Adhäsion zwischen Metallfilm und Substrat. Um ein Abreißen des Metallfilms während der NIL zu verhindern, waren zwei Kernpunkte notwendig. Zum einen wurde PAA durch den NIL-Lack NX-R 3022 ersetzt, welcher eine bessere Adhäsion aufweist und ebenfalls wasserlöslich ist. Zum anderen war eine hochqualitative Anti-Haftbeschichtung des Molds erforderlich, um das Abreißen gänzlich zu vermeiden. Damit ließen sich erfolgreich Strukturen auf einer wasserlöslichen Opferschicht herstellen. Beim Übertragen der Strukturen in den Metallfilm stellte sich heraus, dass reaktives Ionenätzen (engl. *Reactive Ion Etching*, RIE) als Trockenätzmethode für die Top-Elektroden von Vorteil ist, weil es zu erhabenen Elektrodenstrukturen führt. Letzteres ist eine notwendige Eigenschaft der Elektroden, um elektrischen Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektroden zu ermöglichen.

Durch Auflösen der Opferschicht wurden Top-Elektroden vom Substrat abgelöst und um 90° gedreht auf Bottom-Elektroden gedruckt. Auf Grund der Verkapselung, der Top-Elektroden in Polymethylmethacrylat (PMMA) erwies sich der Transfer als sehr robust. Somit konnten Crossbar-Strukturen im sub- μm Bereich zuverlässig gedruckt werden. Im Vergleich zu anderen Drucktechniken ist dies der zentrale Vorteil der PALO Methode, sie erlaubt einen Transfer der Strukturen mit nahezu 100%iger Ausbeute. Die Verkapselung bringt jedoch auch einen gravierenden Nachteil. Das Bilden eines konformalen Kontaktes zwischen den Elektroden und damit ein Schließen eines elektrischen Kontaktes wird deutlich erschwert. Die Verkapselung macht das System vergleichsweise steif, sodass es oft zu Lufteinschlüssen kommt. Auch wird durch die Verkapselung die Untersuchung der Strukturen mit mikroskopischen Methoden erschwert und ein nachträglicher Zugriff auf die Kreuzungspunkte verhindert.

Dennoch wurde bei einem Großteil der Strukturen elektrischer Kontakt zwischen Bottom- und Top-Elektroden gefunden. Alle Kreuzungspunkte dieser Crossbars waren elektrisch adressierbar und es zeigte sich, dass hier der Kontaktwiderstand von gedruckten Au-Au Kontakten geringer als der Widerstand der Zuleitungen ist.

Die Möglichkeit funktionale Materialien in die Kreuzungspunkte zu integrieren, ist Voraussetzung für eine Verwendung der Crossbar-Strukturen in potentiellen Anwendungen. Um dies zu demonstrieren, wurden verschiedene Varianten (mit unterschiedlicher Leitfä-

higkeit) des leitfähigen Polymers Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) in die Kreuzungspunkte eingebracht. Zusätzlich wurde das System aus leitfähiger Polymerschicht in Crossbar-Strukturen simuliert. Diese Simulationen zeigten, dass Crossbar-Strukturen mit einer durchgängigen Zwischenschicht in den Kreuzungspunkten ihre Funktion beibehalten, wenn die Leitfähigkeit der Schicht und der Kontaktwiderstand einen gewissen Schwellwert nicht überschreiten. Die elektrischen Messungen der gedruckten Crossbars mit PEDOT:PSS zeigten ohmschen Kontakt zwischen Gold und dem Polymer. Auch konnte die spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Polymere gemessen werden. Im Fall der PEDOT:PSS Variante mit sehr großer spezifischer Leitfähigkeit wurde ein hohes Übersprechen zwischen den Leiterbahnen festgestellt, sodass die Kreuzungspunkte nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden konnten und eine einfache Abschätzung der Leitfähigkeit in diesem Fall nicht möglich war. Für die PEDOT:PSS Varianten mit mittlerer Leitfähigkeit konnten Werte gemessen werden, die mit den Herstellerangaben übereinstimmen. Diese Ergebnisse passen ebenfalls zu den Resultaten der Simulation. Damit wurde die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der hier vorgestellten gedruckten Crossbar-Strukturen gezeigt. Auch wurde deutlich, dass die Verwendung von funktionalem Material in Form einer durchgehenden Zwischenschicht möglich ist. Durch die Kombination mit der *Next-Generation Technologie Nanoimprint Lithographie* wurde das Drucken von Metallfilmen mit der PALO Methode in den sub- μm Bereich gebracht, was diese Technik zukunftsfähig macht.

Flächenkontakte haben den Vorteil, dass das System durch die parallele Adressierung vieler Moleküle nicht von der Konfiguration eines einzelnen Moleküls abhängt. Dennoch gibt es einen überproportionalen Einfluss von Konfigurationsänderungen auf die elektrischen Eigenschaften, wenn es sich beim Transportmechanismus um einen Tunnelstrom handelt. Die Ursache hierfür liegt in der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Elektroden.

In dieser Arbeit wurden Flächenkontakte zum einen durch den Einsatz eines Tropfens als Top-Kontakt und zum anderen durch Drucken eines vorstrukturierten Metallfilms hergestellt. Dabei wurden beide Ansätze gegenüber dem Stand der Technik weiterentwickelt. Im direkten Vergleich führte der Tropfen-Elektroden-Ansatz schneller und mit geringerem Aufwand zu molekularen Brücken. In beiden Fällen wurde eine Fluktuation der Messergebnisse um mehrere Größenordnungen festgestellt. Jedoch wird dies im Fall der gedruckten Crossbar-Strukturen auf variierende Eigenschaften des PEDOT:PSS zurückgeführt. Bei der Tropfen-Elektrode kommt zu der intrinsischen Variation des untersuchten Stoffs noch die Dynamik des Tropfens erschwerend hinzu. Der Tropfen kann sich an die Oberflächenkorrugation eines Molekülfilms anpassen, womit Variationen im Abstand der Elektroden verursacht werden. Bei einem statischen Top-Kontakt eines gedruckten Metallfilms entstehen Variationen des Abstands lediglich durch die Oberflächenrauigkeit des Films. Somit wird die gedruckte Brücke zumindest potentiell als vorteilhaft eingeschätzt. Des Weiteren ist beim Tropfen-Kontakt die Austrittsarbeit des EGaIn nicht mit der Austrittsarbeit der Bottom-Elektrode identisch, was zu einer asymmetrischen Brücke führt. Auch sind durch den Tropfen die Möglichkeiten zur Modifizierung des Top-Kontaktes eingeschränkt, da eine chemische Bindung von Molekülen an das EGaIn noch weitgehend unerforscht ist. Hingegen kann bei Top-Kontakten aus gedruckten Metallfilmen auf eine Schwefel-Gold Bindungen zurückgegriffen werden, welche umfangreich untersucht sind. Ebenso ist hier ein Wech-

sel zu anderen Metallen denkbar, was weitere Applikationsmöglichkeiten eröffnet. Generell verspricht das Drucken von Metallfilmen im Nanometerbereich im Vergleich zur Tropfen-Elektrode deutlich mehr Nähe zu Anwendungen. Zwar basiert die Herstellung der MEA Chips auf Halbleitertechnologie, dennoch wird auch die hier vorgestellte Kombination aus Tropfen-Elektrode und Chip voraussichtlich keine kommerzielle Anwendung finden. In diesem Punkt ist die gedruckte Crossbar-Struktur überlegen, da die hier entwickelte Methode eine universelle Drucktechnik mit einem modernen lithographischen Verfahren verbindet. Zur Integration von Molekülen muss jedoch weiter an der Grenzfläche von Molekülen und Elektroden gearbeitet werden. Eine direkte Kontaktierung von SAMs durch gedruckte Metallfilme bleibt auf Grund der intrinsischen Rauigkeit von aufgedampften Metallschichten problematisch. Somit wird das Tropfen-Elektroden-Experiment auch mittelfristig die zentrale Methode zur elektrischen Charakterisierung von SAMs bleiben. Jedoch spielt auch hier die Rauigkeit der Substrate auf Grund starker Variation der Messergebnisse eine große Rolle. Die Herstellung von atomar glatten Goldschichten auf Waferskala wäre daher für beide Ansätze ein großer Gewinn. Auch ist es denkbar, funktionale Moleküle mit Abstandhaltern zu versehen, sodass die Gesamtlänge des Moleküls die Rauigkeit der Metallfilme kompensieren kann. Der Abstandhalter sollte dazu eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als das Molekül aufweisen, um die elektrische Funktion nicht zu behindern. Als alternativer Weg wurde die Verwendung des leitfähigen Polymer PEDOT:PSS getestet. Dieser wird als viel versprechendes Material für Kontaktflächen zwischen Molekülen und Metallelektroden gesehen. Im Fall der hier gezeigten Tropfen-Elektroden-Experimente wäre dazu eine Anpassung der Austrittsarbeit des Polymers an EGaIn notwendig, während für die Verwendung von PEDOT:PSS im Zusammenhang mit Crossbar-Strukturen hauptsächlich die Strukturierungsmöglichkeiten entscheidend sind. Mögliche Wege wären die strukturierte Modifizierung der Metallelektroden mit leitfähigem Polymer. Auch ist eine Herstellung der Crossbars komplett aus leitfähigem Polymer denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHALLER, R. R.: Moore's law: past, present and future. In: *Spectrum, IEEE* 34 (1997), Nr. 6, S. 52–59 1
- [2] WU, B. Q.: Next-generation lithography for 22 and 16 nm technology nodes and beyond. In: *Science China-Information Sciences* 54 (2011), Nr. 5, S. 959–979 1
- [3] AVIRAM, A. ; RATNER, M. A.: Molecular Rectifiers. In: *Chemical Physics Letters* 29 (1974), Nr. 2, S. 277–283 1
- [4] TAO, N. J.: Electron transport in molecular junctions. In: *Nat Nano* 1 (2006), Nr. 3, S. 173–181 1, 10
- [5] HATHATH, J. ; TAO, N.: Rapid measurement of single-molecule conductance. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 26 2
- [6] HOFER, W. A. ; FOSTER, A. S. ; SHLUGER, A. L.: Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. In: *Reviews of Modern Physics* 75 (2003), Nr. 4, S. 1287–1331 2
- [7] HOLMLIN, R. E. ; HAAG, Rainer ; CHABINYC, Michael L. ; ISMAGILOV, Rustem F. ; COHEN, Adam E. ; TERFORT, Andreas ; RAMPI, Maria A. ; WHITESIDES, George M.: Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), Nr. 21, S. 5075–5085 2, 9, 15, 37, 40, 46, 95
- [8] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. 2. Wiley, 1981 5
- [9] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik, 5/1 Quantenmechanik Grundlagen*. 4. Springer-Verlag Berlin, 2001 (Grundkurs Theoretische Physik) 6
- [10] SIMMONS, J. G.: Generalized Formula for Electric Tunnel Effect Between Similar Electrodes Separated by A Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 6, S. 1793 7, 96
- [11] MA, X. C. ; SHU, Q. Q. ; MENG, S. ; MA, W. G.: Image force effects on trapezoidal barrier parameters in metal-insulator-metal tunnel junctions. In: *Thin Solid Films* 436 (2003), Nr. 2, S. 292–297 7
- [12] HUISMAN, E. H. ; GUEDON, C. M. ; WEES, B. J. ; MOLEN, S. J. d.: Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. In: *Nano Lett.* (2009) 7, 8, 43, 96
- [13] FOWLER, R. H. ; NORDHEIM, L.: Electron emission in intense electric fields. In: *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Containing Papers of A Mathematical and Physical Character* 119 (1928), Nr. 781, S. 173–181 8

- [14] BEEBE, J. M. ; KIM, B. ; GADZUK, J. W. ; FRISBIE, C. D. ; KUSHMERICK, J. G.: Transition from direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), Nr. 2 8, 43
- [15] TROUWBORST, M. L. ; MARTIN, C. A. ; SMIT, R. H. M. ; GUEDON, C. M. ; BAART, T. A. ; MOLEN, S. J. d. ; RUITENBEEK, J. M.: Transition Voltage Spectroscopy and the Nature of Vacuum Tunneling. In: *Nano Lett.* (2011), S. null–null 8
- [16] CHEN, F. ; LI, X. L. ; HATH, J. ; HUANG, Z. F. ; TAO, N. J.: Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), Nr. 49, S. 15874–15881 9, 43, 55, 95
- [17] HYUN, Byung R. ; BARTNIK, A. C. ; SUN, Liangfeng ; HANRATH, Tobias ; WISE, F. W.: Control of Electron Transfer from Lead-Salt Nanocrystals to TiO₂. In: *Nano Lett.* 11 (2011), Nr. 5, S. 2126–2132 9, 43, 95
- [18] ZOTTI, L. A. ; KIRCHNER, T. ; CUEVAS, J. C. ; PAULY, F. ; HUHN, T. ; SCHEER, E. ; ERBE, A.: Revealing the Role of Anchoring Groups in the Electrical Conduction Through Single-Molecule Junctions. In: *Small* 6 (2010), Nr. 14, S. 1529–1535 9
- [19] GRUTER, L. ; CHENG, F. ; HEIKKILA, T. ; GONZALEZ, M. T. ; DIEDERICH, F. ; SCHONENBERGER, C. ; CALAME, M.: *Resonant tunnelling through a C 60 molecular junction in a liquid environment*. Abstract, 2005 9
- [20] DATTA, S.: *Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering*. Bd. 3: *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. 5. Cambridge University Press, 1995 9
- [21] WEISS, Emily ; WASIELEWSKI, Michael ; RATNER, Mark: Molecules as Wires: Molecule-Assisted Movement of Charge and Energy. In: *Molecular Wires and Electronics*. 257. Springer Berlin / Heidelberg, 2005 (Topics in Current Chemistry), S. 792–793 10
- [22] NITZAN, A. ; RATNER, M. A.: Electron transport in molecular wire junctions. In: *Science* 300 (2003), Nr. 5624, S. 1384–1389 10
- [23] SEIDEMAN, T. ; GUO, H.: QUANTUM TRANSPORT AND CURRENT-TRIGGERED DYNAMICS IN MOLECULAR TUNNEL JUNCTIONS. In: *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 2 (2003), Nr. 3, S. 439–458 10
- [24] HEEGER, A. ; MACDIARMID, A. G. ; SHIRAKAWA, H.: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. In: *Nobel Lecture* (2000) 11
- [25] SKOTHEIM, T. A. ; J.R., Reynolds: *Handbook of Conducting Polymers*. Bd. 2. 3. CRC, 2007 11
- [26] SALLEO, A. ; KLINE, R. J. ; DELONGCHAMP, D. M. ; CHABINYC, M. L.: Microstructural Characterization and Charge Transport in Thin Films of Conjugated Polymers. In: *Adv. Mater.* 22 (2010), Nr. 34, S. 3812–3838 11, 59

- [27] SHARMA, A. ; MATHIJSEN, S. G. J. ; SMITS, E. C. P. ; KEMERINK, M. ; LEEUW, D. M. D. ; BOBBERT, P. A.: Proton migration mechanism for operational instabilities in organic field-effect transistors. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Nr. 7, S. 075322 11
- [28] QIU, C. C. ; WANG, J. K. ; MAO, S. M. ; GUO, W. H. ; CHENG, S. J. ; WANG, Y. X.: Preparation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDT/PSS) composite and its applications in anti-static coating. In: *Polymers for Advanced Technologies* 21 (2010), Nr. 9, S. 651–655 11
- [29] YERSIN, Hartmut: Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In: YERSIN, H. (Hrsg.): *Transition Metal and Rare Earth Compounds*. 241. Springer Berlin / Heidelberg, 2004 (Topics in Current Chemistry), S. 1–26 11
- [30] PARISI, J. ; DYAKONOV, V. ; PIENKA, M. ; RIEDEL, I. ; DEIBEL, C. ; BRABEC, C. J. ; SARICIFTCI, N. S. ; HUMMELEN, J. C.: Charge transfer and transport in polymer-fullerene solar cells. In: *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences* 57 (2002), Nr. 12, S. 995–1000 11
- [31] JANG, J.: Conducting polymer nanomaterials and their applications. In: *Emissive Materials: Nanomaterials* 199 (2006), S. 189–259 11, 115
- [32] RAITMAN, O. A. ; PATOLSKY, F. ; KATZ, E. ; WILLNER, I.: Electrical contacting of glucose dehydrogenase by the reconstitution of a pyrroloquinoline quinone-functionalized polyaniline film associated with an Au-electrode: an in situ electrochemical SPR study. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 17, S. 1936–1937 11
- [33] AKKERMAN, Hylke B. ; BLOM, Paul W. M. ; LEEUW, Dago M. ; BOER, Bert de: Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. In: *Nature* 441 (2006), Nr. 7089, S. 69–72 11, 16, 46, 57, 77, 81, 87, 96
- [34] SANETRA, N. ; FEIG, V. ; WOLFRUM, B. ; OFFENHAUSSER, A. ; MAYER, D.: Low Impedance Surface Coatings via Nanopillars and Conductive Polymers. In: *physica status solidi C* (2011) 11, 77, 87
- [35] KIRCHMEYER, S. ; REUTER, K.: Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). In: *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), Nr. 21, S. 2077–2088 13
- [36] H.C.STARCK: Product data sheet of Clevios P available on www.clevios.com. In: *Product data sheet of Clevios P available on www. clevios. com* (2009) 13, 57
- [37] MOTT, N. F.: Effect of Electron Interaction on Variable-Range Hopping. In: *Philosophical Magazine* 34 (1976), Nr. 4, S. 643–645 13
- [38] NARDES, Alexandre M. ; JANSSEN, Ren+ A. J. ; KEMERINK, Martijn: A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. In: *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), Nr. 6, S. 865–871 13, 89

- [39] LEE, Hyo J. ; LEE, Joowook ; PARK, Su M.: Electrochemistry of Conductive Polymers. 45. Nanoscale Conductivity of PEDOT and PEDOT:PSS Composite Films Studied by Current-Sensing AFM. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), Nr. 8, S. 2660–2666 13, 79, 89
- [40] HUANG, J. ; MILLER, P. G. ; WILSON, J. G. ; DEGÇÊMELLO, A. G. ; DEGÇÊMELLO, J. G. ; BRADLEY, D. G.: Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films. In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), Nr. 2, S. 290–296 13, 77
- [41] NARDES, A. M. ; KEMERINK, M. ; KOK, M. M. ; VINKEN, E. ; MATUROVA, K. ; JANSSEN, R. A. J.: Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. In: *Organic Electronics* 9 (2008), Nr. 5, S. 727–734 13, 77, 89
- [42] WHITESIDES, G. M. ; GRZYBOWSKI, B.: Self-assembly at all scales. In: *Science* 295 (2002), Nr. 5564, S. 2418–2421 14
- [43] SCHREIBER, F.: Structure and growth of self-assembling monolayers. In: *Progress in Surface Science* 65 (2000), Nr. 5-8, S. 151–256 14, 45
- [44] SCHWARTZ, D. K.: Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 52 (2001), S. 107–137 14
- [45] PETROVYKH, Dmitri Y. ; SMITH, Jennifer C. ; CLARK, Thomas D. ; STINE, Rory ; BAKER, Lane A. ; WHITMAN, Lloyd J.: Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on InAs. In: *Langmuir* 25 (2009), Nr. 20, S. 12185–12194 14, 42
- [46] PORTER, M. D. ; BRIGHT, T. B. ; ALLARA, D. L. ; CHIDSEY, C. E. D.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies .4. Structural Characterization of Normal-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared-Spectroscopy, and Electrochemistry. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), Nr. 12, S. 3559–3568 14
- [47] CHIECHI, R. C. ; WEISS, E. A. ; DICKEY, M. D. ; WHITESIDES, G. M.: Eutectic GalliumIndium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), Nr. 1, S. 142–144 15, 40, 46
- [48] NIJHUIS, Christian A. ; REUS, William F. ; BARBER, Jabulani R. ; DICKEY, Michael D. ; WHITESIDES, George M.: Charge Transport and Rectification in Arrays of SAM-Based Tunneling Junctions. In: *Nano Lett.* 10 (2010), Nr. 9, S. 3611–3619 15, 40
- [49] RAMPI, Maria A. ; WHITESIDES, George M.: A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials. In: *Chemical Physics* 281 (2002), Nr. 2-3, S. 373–391 15, 37, 46, 95
- [50] WIMBUSH, Kim S. ; REUS, William F. ; VANGÇÄDERGÇÄWIEL, Wilfred G. ; REINHOUTD, David N. ; WHITESIDES, George M. ; NIJHUIS, Christian A. ; VELDER, S.

- Aldrik H.: Control over Rectification in Supramolecular Tunneling Junctions. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010), Nr. 52, S. 10176–10180 15, 46
- [51] NIJHUIS, Christian A. ; REUS, William F. ; WHITESIDES, George M.: Mechanism of Rectification in Tunneling Junctions Based on Molecules with Asymmetric Potential Drops. In: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), Nr. 51, S. 18386–18401 15, 40, 46
- [52] HEATH, James R. ; KUEKES, Philip J. ; SNIDER, Gregory S. ; WILLIAMS, R. S.: A defect-tolerant computer architecture: Opportunities for nanotechnology. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5370, S. 1716 15
- [53] KUEKES, P. J. ; STEWART, D. R. ; WILLIAMS, R. S.: The crossbar latch: Logic value storage, restoration, and inversion in crossbar circuits (vol 97, pg 034301, 2005). In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 4 16
- [54] DONG, M. ; ZHONG, L.: Logic Synthesis with Nanowire Crossbar: Reality Check and Standard Cell-based Integration. In: *Design, Automation and Test in Europe, 2008. DATE '08* (2008), S. 268–271 16
- [55] GREEN, J. E. ; CHOI, J. W. ; BOUKAI, A. ; BUNIMOVICH, Y. ; JOHNSTON-HALPERIN, E. ; DEIONNO, E. ; LUO, Y. ; SHERIFF, B. A. ; XU, K. ; SHIN, Y. S. ; TSENG, H. R. ; STODDART, J. F. ; HEATH, J. R.: A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10(11) bits per square centimetre. In: *Nature* 445 (2007), S. 414–417 16, 66, 75
- [56] BORGHETTI, J. ; LI, Z. Y. ; STRAZNICKY, J. ; LI, X. M. ; OHLBERG, D. A. A. ; WU, W. ; STEWART, D. R. ; WILLIAMS, R. S.: A hybrid nanomemristor/transistor logic circuit capable of self-programming. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (2009), Nr. 6, S. 1699–1703 16
- [57] ASADI, K. ; LI, M. Y. ; STINGELIN, N. ; BLOM, P. W. M. ; LEEUW, D. M. D.: Crossbar memory array of organic bistable rectifying diodes for nonvolatile data storage. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 19 16
- [58] PHOA, Kinyip ; NEATON, J. B. ; SUBRAMANIAN, Vivek: First-Principles Studies of the Dynamics of [2]Rotaxane Molecular Switches. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 9, S. 3225–3229 16
- [59] WU, B. ; KUMAR, A.: Extreme ultraviolet lithography: A review. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 25 (2007), Nr. 6, S. 1743–1761 16
- [60] RAI-CHOUDHURY, P.: *Microlithography, Micromachining, and Microfabrication: Volume 1: Microlithography*. Bd. 1. SPIE Press, 1997 17
- [61] KONDO, M. ; YASUDA, H. ; KUBODERA, K. ; FUJIMORI, S.: [Molded mask method; in Japanese]. In: *Japan Society of Applied Physics* 2 (1977), S. 404 19
- [62] FUJIMORI, S.: Fine Pattern Fabrication by the Molded Mask Method (Nanoimprint Lithography) in the 1970s. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009), Nr. 6 19

- [63] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R. ; RENSTROM, P. J.: Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers. In: *Applied Physics Letters* 67 (1995), Nr. 21, S. 3114–3116 19
- [64] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R. ; RENSTROM, P. J.: Imprint lithography with 25-nanometer resolution. In: *Science* 272 (1996), Nr. 5258, S. 85–87 19
- [65] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R.: Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput. In: *Microelectronic Engineering* 35 (1997), Nr. 1-4, S. 237–240 19
- [66] COLBURN, M. ; JOHNSON, S. ; STEWART, M. ; DAMLE, S. ; BAILEY, T. ; CHOI, B. ; WEDLAKE, M. ; MICHAELSON, T. ; SREENIVASAN, S. V. ; EKERDT, J. ; WILLSON, C. G.: Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning. In: *Emerging Lithographic Technologies Iii, Pts 1 and 2* 3676 (1999), S. 379–389 19
- [67] WU, W. ; TONG, W. M. ; BARTMAN, J. ; CHEN, Y. F. ; WALMSLEY, R. ; YU, Z. N. ; XIA, Q. F. ; PARK, I. ; PICCIOTTO, C. ; GAO, J. ; WANG, S. Y. ; MORECROFT, D. ; YANG, J. ; BERGGREN, K. K. ; WILLIAMS, R. S.: Sub-10 nm Nanoimprint Lithography by Wafer Bowing. In: *Nano Lett.* 8 (2008), Nr. 11, S. 3865–3869 19, 22
- [68] GUO, L. J.: Nanoimprint lithography: Methods and material requirements. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), Nr. 4, S. 495–513 19
- [69] SCHIFT, H.: Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 26 (2008), Nr. 2, S. 458–480 19
- [70] HAISMA, J. ; VERHEIJEN, M. ; VANDENHEUVEL, K. ; VANDENBERG, J.: Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 14 (1996), Nr. 6, S. 4124–4128 20
- [71] SCHIFT, H. ; KIM, G. ; LEE, J. ; GOBRECHT, J.: 3D visualization of mold filling stages in thermal nanoimprint by white light interferometry and atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 35 20
- [72] CHENG, X. ; GUO, L. J.: A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning technique. In: *Microelectronic Engineering* 71 (2004), Nr. 3-4, S. 277–282 20
- [73] CHENG, Xing ; LI, Dawen ; GUO, L. J.: A hybrid maskmould lithography scheme and its application in nanoscale organic thin film transistors. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 4, S. 927–932 20
- [74] YU, Z. N. ; WU, W. ; JUNG, G. Y. ; OLYNICK, D. L. ; STRAZNICKY, J. ; LI, X. M. ; LI, Z. Y. ; TONG, W. M. ; LIDDLE, J. A. ; WANG, S. Y. ; WILLIAMS, R. S.: Fabrication of 30 nm pitch imprint moulds by frequency doubling for nanowire arrays. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 19, S. 4956–4961 20, 66
- [75] SRINIVASAN, C. ; HOHMAN, J. N. ; ANDERSON, M. E. ; WEISS, P. S. ; HORN, M. W.: Sub-30-nm patterning on quartz for imprint lithography templates. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 8 20

- [76] LIM, K. ; WI, J. S. ; NAM, S. W. ; PARK, S. Y. ; LEE, J. J. ; KIM, K. B.: The fabrication scheme of a high resolution and high aspect ratio UV-nanoimprint mold. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 49 20
- [77] GILLES, S. ; DIEZ, M. ; OFFENHAUSSER, A. ; LENSEN, M. C. ; MAYER, D.: Deformation of nanostructures on polymer molds during soft UV nanoimprint lithography. In: *Nanotechnology* 21 (2010), Nr. 24 20
- [78] SONG, Z. C. ; YOU, B. H. ; LEE, J. ; PARK, S.: Study on demolding temperature in thermal imprint lithography via finite element analysis. In: *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems* 14 (2008), Nr. 9-11, S. 1593–1597 22
- [79] SONG, Z. ; CHOI, J. ; YOU, B. H. ; LEE, J. ; PARK, S.: Simulation study on stress and deformation of polymeric patterns during the demolding process in thermal imprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 26 (2008), Nr. 2, S. 598–605 22
- [80] SCHVARTZMAN, M. ; MATHUR, A. ; HONE, J. ; JAHNES, C. ; WIND, S. J.: Plasma fluorination of carbon-based materials for imprint and molding lithographic applications. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 15 22
- [81] GILLES, S.: *Chemical Modification of Silicon Surfaces for the Application in Soft Lithography*, TUBAF Freiberg, Thesis/Dissertation, 2007 23, 33
- [82] OKADA, Makoto ; IWASA, Masayuki ; NAKAMATSU, Ken i. ; KANDA, Kazuhiro ; HARUYAMA, Yuichi ; MATSUI, Shinji: Durability of antisticking layer against heat in nanoimprinting evaluated using scanning probe microscopy. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2004), Jun, Nr. 4-6, S. 657–660 23
- [83] BAILEY, T. ; CHOI, B. J. ; COLBURN, M. ; MEISSL, M. ; SHAYA, S. ; EKERDT, J. G. ; SREENIVASAN, S. V. ; WILLSON, C. G.: Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 18 (2000), Nr. 6, S. 3572–3577 23
- [84] XIA, Y. N. ; WHITESIDES, G. M.: Soft lithography. In: *Annual Review of Materials Science* 28 (1998), S. 153–184 25
- [85] ROGERS, John A. ; NUZZO, Ralph G.: Recent progress in soft lithography. In: *Materials Today* 8 (2005), Nr. 2, S. 50–56 25
- [86] KUMAR, A. ; WHITESIDES, G. M.: Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can be Formed Through A Combination of Stamping with An Elastomeric Stamp and An Alkanethiol Ink Followed by Chemical Etching. In: *Applied Physics Letters* 63 (1993), Nr. 14, S. 2002–2004 25
- [87] HUI, C. Y. ; JAGOTA, A. ; LIN, Y. Y. ; KRAMER, E. J.: Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 4, S. 1394–1407 25

- [88] LOO, Y. L. ; LANG, D. V. ; ROGERS, J. A. ; HSU, J. W. P.: Electrical contacts to molecular layers by nanotransfer printing. In: *Nano Lett.* 3 (2003), Nr. 7, S. 913–917 25, 73
- [89] HANSEN, Christian R. ; SOERENSEN, Thomas J. ; GLYVRADAL, Magni ; LARSEN, Jacob ; EISENHARDT, Sara H. ; BJ+©RNHOLM, Thomas ; NIELSEN, Martin M. ; FEIDENHANS, Robert ; LAURSEN, Bo W.: Structure of the Buried Metal Molecule Interface in Organic Thin Film Devices. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 3, S. 1052–1057 26
- [90] MAITANI, M. M. ; DANIEL, T. A. ; CABARCOS, O. M. ; ALLARA, D. L.: Nascent Metal Atom Condensation in Self-Assembled Monolayer Matrices: Coverage-Driven Morphology Transitions from Buried Adlayers to Electrically Active Metal Atom Nanofilaments to Overlayer Clusters during Aluminum Atom Deposition on Alkanethiolate/Gold Monolayers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), Nr. 23, S. 8016–8029 26
- [91] SCHWAAB, D.: *Surface patterning by means of soft lithography for molecular and bioelectronics*, RWTH Aachen, Thesis/Dissertation, 2007 26, 73
- [92] SHIMIZU, K. T. ; TABBRI, J. D. ; JELINCIC, J. J. ; MELOSH, N. A.: Soft deposition of large-area metal contacts for molecular electronics. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), Nr. 12, S. 1499–+ 26, 63, 71, 75
- [93] SMYTHE, Elizabeth J. ; DICKEY, Michael D. ; WHITESIDES, George M. ; CAPASSO, Federico: A Technique to Transfer Metallic Nanoscale Patterns to Small and Non-Planar Surfaces. In: *ACS Nano* 3 (2008), Nr. 1, S. 59–65 26
- [94] JIAO, Liying ; FAN, Ben ; XIAN, Xiaojun ; WU, Zhongyun ; ZHANG, Jin ; LIU, Zhongfan: Creation of Nanostructures with Poly(methyl methacrylate)-Mediated Nanotransfer Printing. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Nr. 38, S. 12612–12613 26
- [95] KANG, M. G. ; PARK, H. J. ; AHN, S. H. ; GUO, L. J.: Transparent Cu nanowire mesh electrode on flexible substrates fabricated by transfer printing and its application in organic solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), Nr. 6, S. 1179–1184 26
- [96] KO, Hyunhyub ; TAKEI, Kuniharu ; KAPADIA, Rehan ; CHUANG, Steven ; FANG, Hui ; LEU, Paul W. ; GANAPATHI, Kartik ; PLIS, Elena ; KIM, Ha S. ; CHEN, Szu Y. ; MADSEN, Morten ; FORD, Alexandra C. ; CHUEH, Yu L. ; KRISHNA, Sanjay ; SALAHUDDIN, Sayeef ; JAVEY, Ali: Ultrathin compound semiconductor on insulator layers for high-performance nanoscale transistors. In: *Nature* 468 (2010), Nr. 7321, S. 286–289 26
- [97] KWAK, M. K. ; KIM, T. I. ; KIM, P. ; LEE, H. H. ; SUH, K. Y.: Large-Area Dual-Scale Metal Transfer by Adhesive Force. In: *Small* 5 (2009), Nr. 8, S. 928–932 26
- [98] NISKALA, Jeremy R. ; YOU, Wei: MetalGêMoleculeGêÆMetal Junctions via PFPE Assisted Nanotransfer Printing (nTP) onto Self-Assembled Monolayers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), Nr. 37, S. 13202–13203 26

- [99] HARRER, S. ; STROBEL, S. ; BLANCO, G. P. ; SCARPA, G. ; ABSTREITER, G. ; TORNOW, M. ; LUGLI, P.: Technology Assessment of a Novel High-Yield Lithographic Technique for Sub-15-nm Direct Nanotransfer Printing of Nanogap Electrodes. In: *Ieee Transactions on Nanotechnology* 8 (2009), Nr. 6, S. 662–670 26
- [100] GOLDSTEIN, J. ; NEWBURY, D. E. ; JOY, D. C. ; LYMAN, C. E. ; ECHLIN, P. ; LIFSHIN, E. ; SAWYER, L. C. ; MICHAEL, J. R.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3. Springer, 2003 27
- [101] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch: Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Nr. 9, S. 930 28
- [102] BONNELL, D.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. 2. Wiley-VCH, 2001 28
- [103] PAUW, L. J.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), Nr. 1, S. 1–9 29
- [104] WEISS, Emily A. ; CHIECHI, Ryan C. ; KAUFMAN, George K. ; KRIEBEL, Jennah K. ; LI, Zhefeng ; DUATI, Marco ; RAMPI, Maria A. ; WHITESIDES, George M.: Influence of Defects on the Electrical Characteristics of Mercury-Drop Junctions: Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Rough and Smooth Silver. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), Nr. 14, S. 4336–4349 37, 39, 40, 42, 43, 46, 95, 96
- [105] ENGELKES, Vincent B. ; BEEBE, Jeremy M. ; FRISBIE, C. D.: Analysis of the Causes of Variance in Resistance Measurements on Metal-Molecule-Metal Junctions Formed by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 35, S. 16801–16810 37, 39, 42, 96
- [106] THUO, M. M. ; REUS, W. F. ; NIJHUIS, C. A. ; BARBER, J. R. ; KIM, C. ; SCHULZ, M. D. ; WHITESIDES, G. M.: Odd-Even Effects in Charge Transport across Self-Assembled Monolayers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), Nr. 9, S. 2962–2975 40, 46, 51
- [107] YORK, R. L. ; NGUYEN, P. T. ; SLOWINSKI, K.: Long-range electron transfer through monolayers and bilayers of alkanethiols in electrochemically controlled Hg-Hg tunneling junctions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), Nr. 19, S. 5948–5953 40, 46
- [108] WANG, W. Y. ; LEE, T. ; REED, M. A.: Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), Nr. 3 43, 95
- [109] LI, Xiulan ; HE, Jin ; HATH, Joshua ; XU, Bingqian ; LINDSAY, Stuart M. ; TAO, Nongjian: Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule-electrode Contacts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), Nr. 6, S. 2135–2141 43, 46, 95
- [110] LI, Chen ; POBELOV, Ilya ; WANDLOWSKI, Thomas ; BAGRETS, Alexei ; ARNOLD, Andreas ; EVERS, Ferdinand: Charge Transport in Single Au | Alkanedithiol | Au Junctions: Coordination Geometries and Conformational Degrees of Freedom. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2007), Nr. 1, S. 318–326 43, 95

- [111] BEEBE, J. M. ; KIM, B. ; FRISBIE, C. D. ; KUSHMERICK, J. G.: Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. In: *ACS Nano* 2 (2008), Nr. 5, S. 827–832 43
- [112] SONG, H. ; KIM, Y. ; JEONG, H. ; REED, M. A. ; LEE, T.: Coherent Tunneling Transport in Molecular Junctions. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 48, S. 20431–20435 43, 46
- [113] SONG, H. ; KIM, Y. ; JEONG, H. ; REED, M. A. ; LEE, T.: Intrinsic charge transport of conjugated organic molecules in electromigrated nanogap junctions. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), Nr. 10 43
- [114] DUBEY, P. K.: Effect of Image Force on Emission of Electrons from Negatively Charged Solid Particles. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 3 (1970), Nr. 2, S. 145 43, 46, 55
- [115] LOVE, J. C. ; ESTROFF, L. A. ; KRIEBEL, J. K. ; NUZZO, R. G. ; WHITESIDES, G. M.: Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. In: *Chemical Reviews* 105 (2005), Nr. 4, S. 1103–1169 45
- [116] HIHATH, J. ; BRUOT, C. ; TAO, N. J.: Electron-Phonon Interactions in Single Octanedithiol Molecular Junctions. In: *ACS Nano* 4 (2010), Nr. 7, S. 3823–3830 46
- [117] XU, B. Q. ; TAO, N. J. J.: Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. In: *Science* 301 (2003), Nr. 5637, S. 1221–1223 46
- [118] PITA, M. ; KATZ, E.: Multiple logic gates based on electrically wired surface-reconstituted enzymes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Nr. 1, S. 36–47 47
- [119] WASIELEWSKI, Michael R.: Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. In: *Chemical Reviews* 92 (1992), Nr. 3, S. 435–461 47
- [120] DAI, Z. H. ; LIU, S. Q. ; JU, H. X.: Direct electron transfer of cytochrome c immobilized on a NaY zeolite matrix and its application in biosensing. In: *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 13, S. 2139–2144 47
- [121] SCULLION, Lisa ; DONEUX, Thomas ; BOUFFIER, Laurent ; FERNIG, David G. ; HIGGINS, Simon J. ; BETHELL, Donald ; NICHOLS, Richard J.: Large Conductance Changes in Peptide Single Molecule Junctions Controlled by pH. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Nr. 16, S. 8361–8368 47
- [122] GATTO, E. ; VENANZI, M. ; PALLESCHI, A. ; STELLA, L. ; PISPISA, B. ; LORENZELLI, L. ; TONIOLO, C. ; FORMAGGIO, F. ; MARLETTA, G.: Self-assembled peptide monolayers on interdigitated gold microelectrodes. In: *Materials Science and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 27 (2007), Nr. 5-8, S. 1309–1312 47
- [123] BROOKSBY, P. A. ; ANDERSON, K. H. ; DOWNARD, A. J. ; ABELL, A. D.: Electrochemistry of Ferrocenoyl beta-Peptide Monolayers on Gold. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 2, S. 1334–1339 47

- [124] SONG, S. H. ; PARK, K. M. ; CHANG, S. M. ; NAKAMURA, C. ; MIYAKE, J. ; KIM, W. S.: Analysis of the structure and morphology of oligopeptide SAM using XPS and AFM. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 407 (2003), S. 531–536 47, 96
- [125] BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R.: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2. Wiley, 2001 49
- [126] JUHANIEWICZ, J. ; SEK, S.: Peptide molecular junctions Electron transmission through individual amino acid residues. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 649 (2010), Nr. 1-2, S. 83–88 55, 56
- [127] CHI, Q. J. ; ZHANG, J. D. ; NIELSEN, J. U. ; FRIIS, E. P. ; CHORKENDORFF, I. ; CANTERS, G. W. ; ANDERSEN, J. E. T. ; ULSTRUP, J.: Molecular monolayers and interfacial electron transfer of *Pseudomonas aeruginosa* azurin on Au(111). In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), Nr. 17, S. 4047–4055 55
- [128] XIAO, X. Y. ; XU, B. Q. ; TAO, N. J.: Changes in the conductance of single peptide molecules upon metal-ion binding. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 45, S. 6148–6152 55, 56
- [129] KITAGAWA, K. ; MORITA, T. ; KIMURA, S.: Molecular rectification of a helical peptide with a redox group in the metal-molecule-metal junction. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 29, S. 13906–13911 55
- [130] ARIKUMA, Y. ; NAKAYAMA, H. ; MORITA, T. ; KIMURA, S.: Electron Hopping over 100 angstrom Along an alpha Helix. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 49 (2010), Nr. 10, S. 1800–1804 55
- [131] GAO, D. Q. ; SCHOLZ, F. ; NOTHOFER, H. G. ; FORD, W. E. ; SCHERF, U. ; WESSELS, J. M. ; YASUDA, A. ; WROCHEM, F. von: Fabrication of Asymmetric Molecular Junctions by the Oriented Assembly of Dithiocarbamate Rectifiers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), Nr. 15, S. 5921–5930 57, 81, 87, 96
- [132] KATSOURAS, I. ; KRONEMEIJER, A. J. ; SMITS, E. C. P. ; HAL, P. A. ; GEUNS, T. C. T. ; BLOM, P. W. M. ; LEEUW, D. M. D.: Extending the voltage window in the characterization of electrical transport of large-area molecular junctions. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), Nr. 1 57, 91
- [133] SCHROPER, F. ; BRUGGEMANN, D. ; MOURZINA, Y. ; WOLFRUM, B. ; OFFENHAUSSER, A. ; MAYER, D.: Analyzing the electroactive surface of gold nanopillars by electrochemical methods for electrode miniaturization. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), Nr. 21, S. 6265–6272 57
- [134] WOLFRUM, B. ; MOURZINA, Y. ; MAYER, D. ; SCHWAAB, D. ; OFFENHAUSSER, A.: Fabrication of large-scale patterned gold-nanopillar arrays on a silicon substrate using imprinted porous alumina templates. In: *Small* 2 (2006), Nr. 11, S. 1256–1260 57
- [135] BLACKSTOCK, Jason J. ; LI, Zhiyong ; FREEMAN, Mark R. ; STEWART, Duncan R.: Ultra-flat platinum surfaces from template-stripping of sputter deposited films. In: *Surface Science* 546 (2003), Nr. 2-3, S. 87–96 59

- [136] LI, Z. Y. ; BECK, P. ; OHLBERG, D. A. A. ; STEWART, D. R. ; WILLIAMS, R. S.: Surface properties of platinum thin films as a function of plasma treatment conditions. In: *Surface Science* 529 (2003), Nr. 3, S. 410–418 59
- [137] DASH, P. ; MALLICK, P. ; RATH, H. ; TRIPATHI, A. ; PRAKASH, Jai ; AVASTHI, D. K. ; MAZUMDER, S. ; VARMA, S. ; SATYAM, P. V. ; MISHRA, N. C.: Surface roughness and power spectral density study of SHI irradiated ultra-thin gold films. In: *Applied Surface Science* 256 (2009), Nr. 2, S. 558–561 59
- [138] LUSSEM, B. ; KARIPIDOU, Z. ; SCHREIBER, A. ; YASUDA, A. ; WESSELS, J. M. ; NELLES, G.: A novel printing technique for highly integrated organic devices. In: *Microelectronic Engineering* 87 (2010), Nr. 4, S. 614–619 63, 75
- [139] LI, Zhiyong ; PICKETT, Matthew D. ; STEWART, Duncan ; OHLBERG, Douglas A. A. ; LI, Xuema ; WU, Wei ; ROBINETT, Warren ; WILLIAMS, R. S.: Experimental demonstration of a defect-tolerant nanocrossbar demultiplexer. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 16, S. 165203 66
- [140] KIIHAMAKI, J. ; FRANSSILA, S.: Pattern shape effects and artefacts in deep silicon etching. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 17 (1999), Nr. 4, S. 2280–2285 67
- [141] JUNG, Gun Y. ; JOHNSTON-HALPERIN, Ezekiel ; WU, Wei ; YU, Zhaoning ; WANG, Shih Y. ; TONG, William M. ; LI, Zhiyong ; GREEN, Jonathan E. ; SHERIFF, Bonnie A. ; BOUKAI, Akram ; BUNIMOVICH, Yuri ; HEATH, James R. ; WILLIAMS, R. S.: Circuit Fabrication at 17 nm Half-Pitch by Nanoimprint Lithography. In: *Nano Lett.* 6 (2006), Nr. 3, S. 351–354 75
- [142] KIM, T. W. ; LEE, K. ; OH, S. H. ; WANG, G. ; KIM, D. Y. ; JUNG, G. Y. ; LEE, T.: A direct metal transfer method for cross-bar type polymer non-volatile memory applications. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 40 75
- [143] STUART, Colin ; PARK, Hee K. ; CHEN, Yong: Fabrication of a 3D Nanoscale Crossbar Circuit by Nanotransfer-Printing Lithography. In: *Small* 6 (2010), Nr. 15, S. 1663–1668 75
- [144] JEONG, H. Y. ; KIM, J. Y. ; YOON, T. H. ; CHOI, S. Y.: Bipolar resistive switching characteristics of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) thin film. In: *Current Applied Physics* 10 (2010), Nr. 1, S. E46–E49 79, 81, 89, 91
- [145] ROSE, A.: Space-Charge-Limited Currents in Solids. In: *Physical Review* 97 (1955), Nr. 6, S. 1538–1544 79
- [146] LANGMUIR, I.: The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum. In: *Physical Review* 2 (1913), Nr. 6, S. 450–486 79
- [147] CHILD, C. D.: Discharge from hot CaO. In: *Physical Review* 32 (1911), Nr. 5, S. 0492–0511 79

- [148] FORESI, J. S. ; MOUSTAKAS, T. D.: Metal Contacts to Gallium Nitride. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 22, S. 2859–2861 80
- [149] BLANK, T. V. ; GOLDBERG, Y. A.: Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts. In: *Semiconductors* 41 (2007), Nr. 11, S. 1263–1292 80
- [150] ASADI, K. ; LEEUW, D. M. D. ; BOER, B. D. ; BLOM, P. W. M.: Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends. In: *Nature Materials* 7 (2008), Nr. 7, S. 547–550 81
- [151] MEIER, M. ; SCHINDLER, C. ; GILLES, S. ; ROSEZIN, R. ; RUDIGER, A. ; KUGELER, C. ; WASER, R.: A Nonvolatile Memory With Resistively Switching Methyl-Silsesquioxane. In: *Electron Device Letters, IEEE* 30 (2009), Nr. 1, S. 8–10 81
- [152] JIANG, Lin ; WANG, Xing ; CHI, Lifeng: Nanoscaled Surface Patterning of Conducting Polymers. In: *Small* 7 (2011), Nr. 10, S. 1309–1321 115
- [153] CHEN, Y. X. ; LUO, Y.: Precisely Defined Heterogeneous Conducting Polymer Nanowire Arrays - Fabrication and Chemical Sensing Applications. In: *Adv. Mater.* 21 (2009), Nr. 20, S. 2040–2044 119
- [154] ARTER, Jessica A. ; TAGGART, David K. ; MCINTIRE, Theresa M. ; PENNER, Reginald M. ; WEISS, Gregory A.: Virus-PEDOT Nanowires for Biosensing. In: *Nano Lett.* (2010), S. null–null 119
- [155] TAGGART, David K. ; YANG, Yongan ; KUNG, Sheng C. ; MCINTIRE, Theresa M. ; PENNER, Reginald M.: Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires. In: *Nano Lett.* 11 (2010), Nr. 1, S. 125–131 119
- [156] RAMANATHAN, Kumaran ; BANGAR, Mangesh A. ; YUN, Minhee ; CHEN, Wilfred ; MULCHANDANI, Ashok ; MYUNG, Nosang V.: Individually Addressable Conducting Polymer Nanowires Array. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 7, S. 1237–1239 119
- [157] LIU, Keke ; HU, Zhenglong ; XUE, Rong ; ZHANG, Jianrong ; ZHU, Junjie: Electropolymerization of high stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in ionic liquids and its potential applications in electrochemical capacitor. In: *Journal of Power Sources* 179 (2008), Nr. 2, S. 858–862 119
- [158] KIM, Jeonghun ; YOU, Jungmok ; KIM, Eunyoung: Flexible Conductive Polymer Patterns from Vapor Polymerizable and Photo-Cross-Linkable EDOT. In: *Macromolecules* 43 (2010), Nr. 5, S. 2322–2327 119

Anhang

A Weitere Strukturierungsmöglichkeiten von PEDOT:PSS

Die Verwendung von leitfähigen Polymeren in integrierten Schaltkreisen verspricht Leistungsverbesserungen sowie neue Funktionen [31]. Daher sind Strukturierungsmöglichkeiten von leitfähigen Polymeren Gegenstand aktueller Forschung [152].

Im Zuge der Untersuchungen zur Integration in Crossbar-Strukturen wurden Strukturierungsmöglichkeiten von PEDOT:PSS evaluiert. Durch die Möglichkeit PEDOT:PSS Schichten mittels Rotationsbeschichtung aufzubringen, können lithographische „Top-Down“ Techniken verwendet werden, um diesen ähnlich eines Lacks zu strukturieren. Photolithographische Versuche waren jedoch wenig erfolgreich, da die PEDOT:PSS Schichten in Entwicklerflüssigkeit (MIF-326) nicht stabil waren.

Alternativ wurde auf Grundlage des in Abschnitt 5.2 vorgestellten Herstellungsprozess von Bottom-Elektroden für Crossbars ein NIL Prozess entwickelt. In Abbildung A1 ist dieser schematisch gezeigt. Als Substrat dient ein Si-Wafer mit einer 400 nm Schicht SiO_2 zur elektrischen Isolierung. Die Haftung von PEDOT:PSS auf Siliziumoxid ist ausreichend, um Schichten durch Rotationsbeschichtung herzustellen. Als Lacksystem wurde die Kombination aus dem Haftvermittler NX-R3022 und dem UV-Lack NX-R2010 verwendet und mittels UV-NIL strukturiert. Die Haftung zwischen dem Lacksystem und der PEDOT:PSS Schicht erwies sich ebenfalls als ausreichend, um den Lack durch NIL zu strukturieren und den Mold anschließend abzulösen. Die so erstellten Strukturen wurden durch RIE mit CF_4 und O_2 in die PEDOT:PSS Schicht übertragen. Abbildung A2 A) zeigt ein Mikroskopbild von Bottom-Elektroden, die aus einer PEDOT:PSS Schicht hergestellt wurden. REM Aufnahmen der Leiterbahnen sind in Abb. A2 B) und C) zu sehen. Die Breite der Leiterbahnen entspricht den Strukturen des verwendeten 300 nm Molds. Als limitierender Faktor stellte sich das Verbleiben einer Restlackschicht auf den Leiterbahnen heraus. Abbildung A2 D) zeigt den Querschnitt einer PEDOT:PSS Leiterbahn. Der NIL Lack ist auch nach den RIE Prozessen noch auf den Leiterbahnen. Es wurde versucht, diesen durch nachträgliches Ätzen mit RIE CF_4 zu entfernen. Dies führt jedoch zu erheblicher Redeposition von Ätzrückständen auf der Probenoberfläche. Abbildung A3 zeigt REM Aufnahmen dieser Rückstände auf den PEDOT:PSS Leiterbahnen. Deren Bildung ist ein intrinsisches Problem der Kombination aus PEDOT:PSS und dem hier verwendeten NIL Lack. Die Rückstände auf den PEDOT:PSS Leiterbahnen erwiesen sich als Hindernis für die konkrete Nutzung im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit gezeigten Strukturen, da für die Adressierung von SAMs eine definierte und saubere Oberfläche Voraussetzung ist.

Eine andere Möglichkeit zur Strukturierung bietet das μCP . Mit Hilfe eines PDMS Stempels lassen sich PEDOT:PSS Muster auf ein Substrat drucken. Abbildung A4 A) skizziert den μCP Vorgang. Ein strukturierter PDMS Stempel wird durch Rotationsbeschichtung

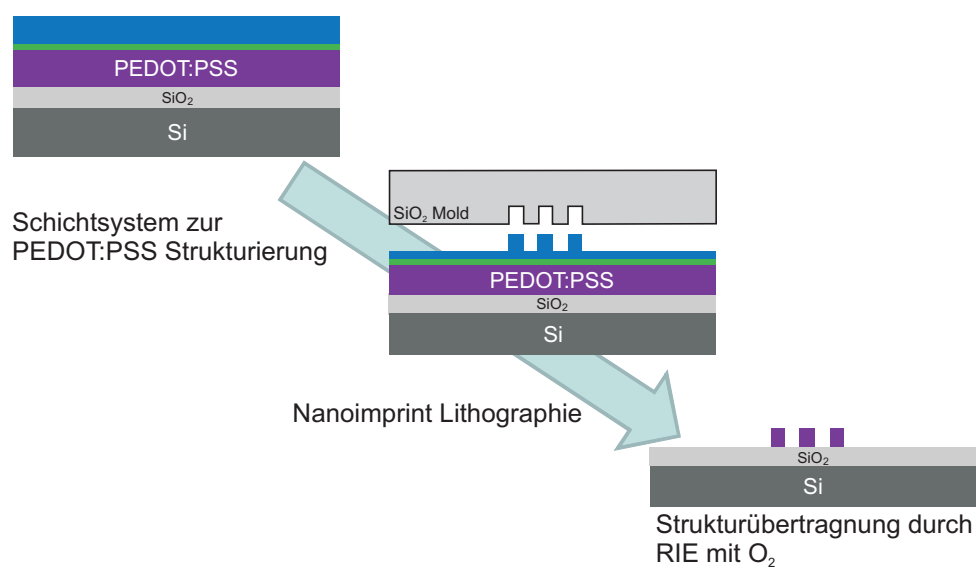


Abbildung A1: Schematische Darstellung der Strukturierung einer PEDOT:PSS Schicht durch Nanoimprint Lithographie. Es wurde das Lacksystem aus NX-R2010 und NX-R3022 aus Abschnitt 5.2 verwendet und durch UV-NIL strukturiert.

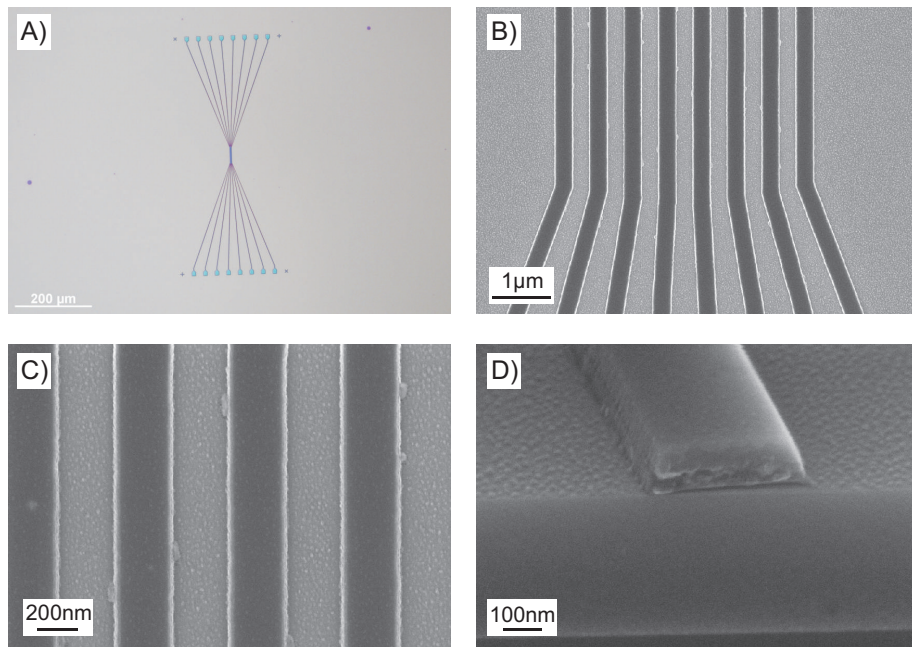


Abbildung A2: A) Mikroskopbild von Elektrodenstrukturen aus PEDOT:PSS. B)-C) REM Aufnahmen von Bottom-Elektroden aus PEDOT:PSS auf SiO_2 . Die Strukturen wurden durch NIL erstellt und mit RIE in PEDOT:PSS übertragen. D) Querschnitt einer Bruchkante einer PEDOT:PSS Bottom-Elektrode.

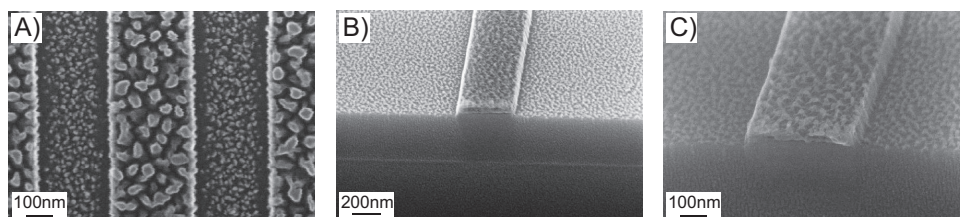


Abbildung A3: A) Bottom-Elektrode aus PEDOT:PSS nach einem Versuch den Restlack aus NIL zu entfernen. B)-C) Querschnitte der PEDOT:PSS Bottom-Elektroden nach einem Versuch den Restlack durch RIE zu entfernen.

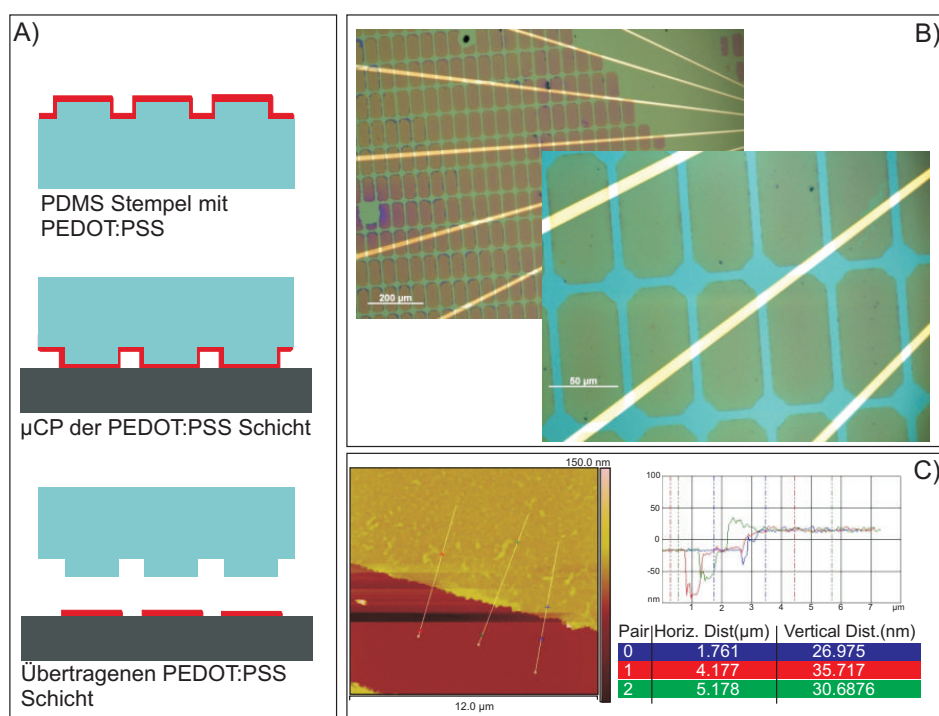


Abbildung A4: A) Schematische Darstellung des μ CP Prozesses mit PEDOT:PSS. B) Mikroskopbilder durch μ CP strukturierter PEDOT:PSS Schichten. C) AFM Aufnahmen der Strukturen aus B). Die Höhe der PEDOT:PSS Strukturen entspricht der Schichtdicke der PEDOT:PSS Schicht auf dem PDMS Stempel.

Die Strukturierung von leitfähigen Polymeren ist von grundlegendem Interesse, um die Eigenschaften der Polymere in Anwendungen nutzbar zu machen [153, 154, 155, 156, 157]. Insbesondere im Bereich der gedruckten und flexiblen Elektronik besteht daher ein Interesse an kostengünstigen und zuverlässigen Techniken [158]. Die hier gezeigten Methoden NIL und μ CP stellen somit eine Alternative zur Elektrodeposition der Polymere dar.

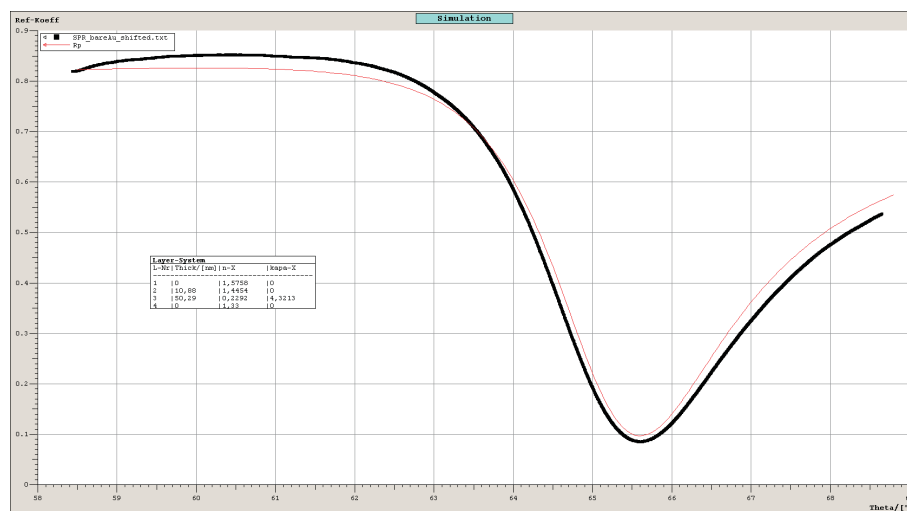


Abbildung B5: Fit des SPR Signals einer blanken Goldschicht durch die Software Winspall 3.02.

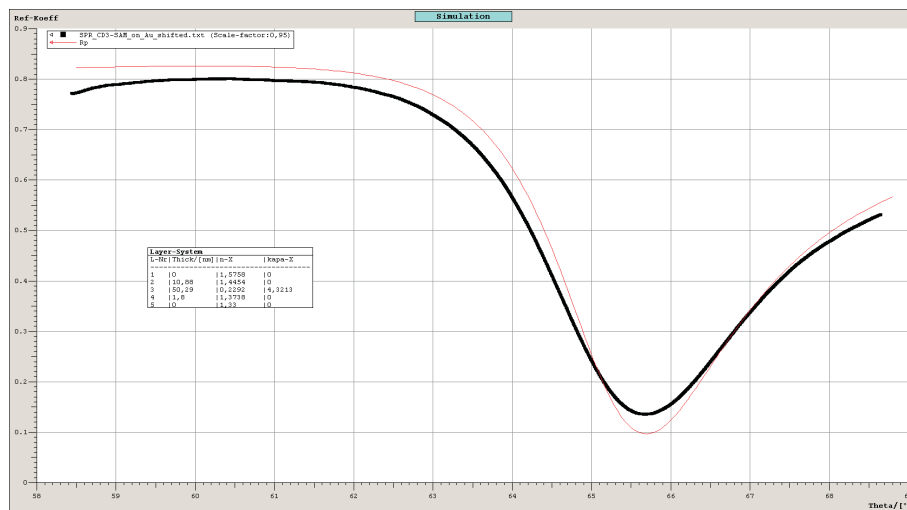


Abbildung B6: Fit des SPR Signals einer Goldschicht mit CDDD SAM durch die Software Winspall 3.02.

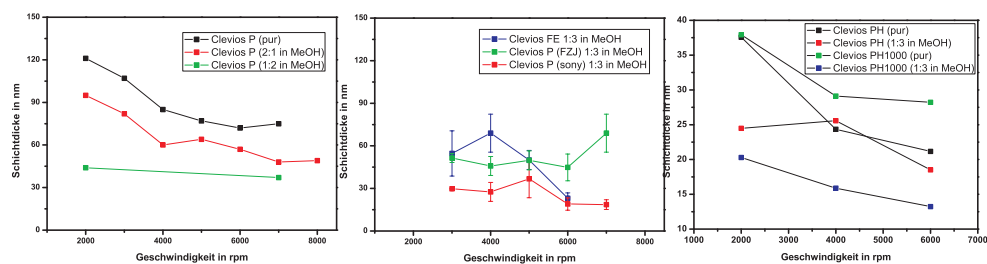
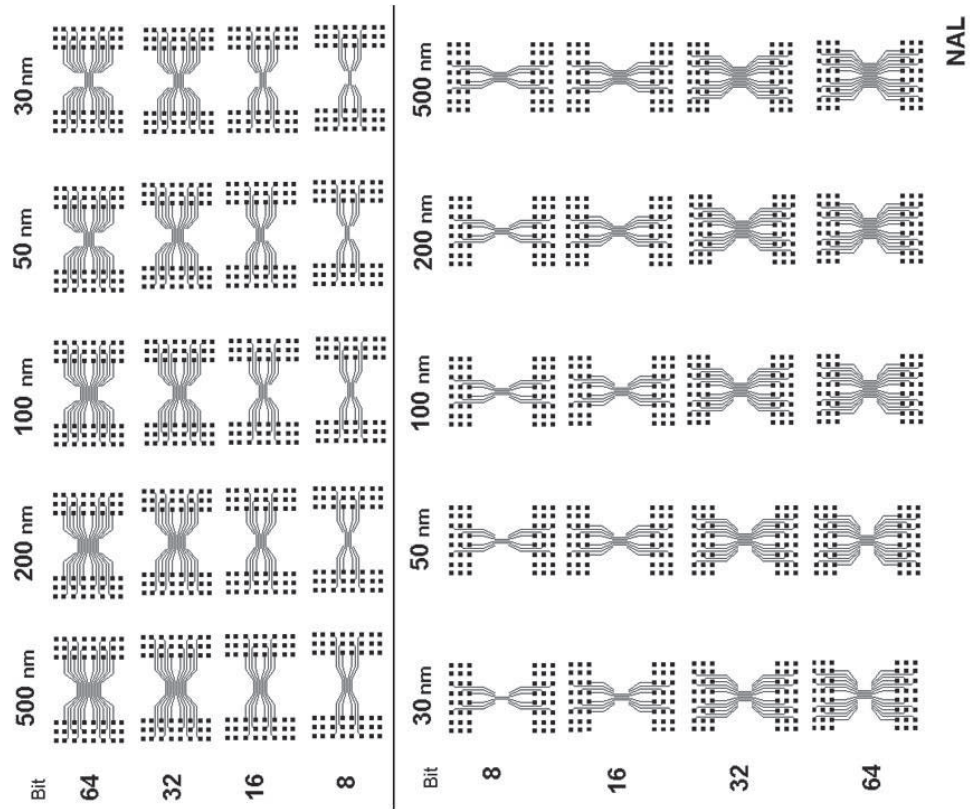


Abbildung B7: Schichtdicke verschiedener Clevios Sorten durch Rotationsbeschichtung in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit.

Abbildung B8: Layout für Crossbarstrukturen aus dem *Nano Architecture Lab* (NAL).

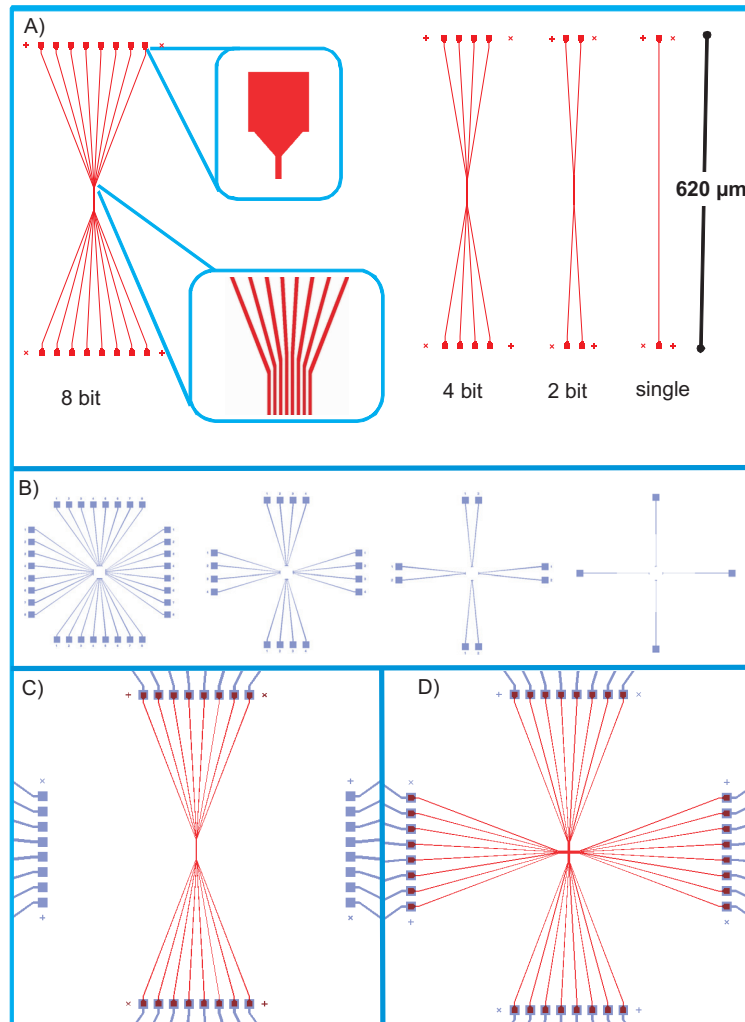


Abbildung B9: Layout zur Herstellung von Crossbarstrukturen in einem PALO Prozess mit NIL. In A) sind qualitativ die Elektrodenstrukturen gezeigt, die mit EBL auf einen NIL-Mold geschrieben werden. Es sind Leiterbahnen und Zuleitungen dargestellt. Die Leiterbahnbreite wird in den Varianten 50 nm, 100 nm, 200 nm und 300 nm erstellt. B) zeigt das Layout für eine Chrommaske für die PL. Die Zuleitungen zu den Nanostrukturen werden damit verlängert. Ebenfalls existieren Zuleitungen für eine Top-Elektrode, welche später aufgedruckt werden soll. C) Schematische Darstellung der fertigen Bottom-Elektrode nach NIL und PL. D) Schematische Darstellung eines fertigen Crossbars mit Bottom- und Top-Elektrode.

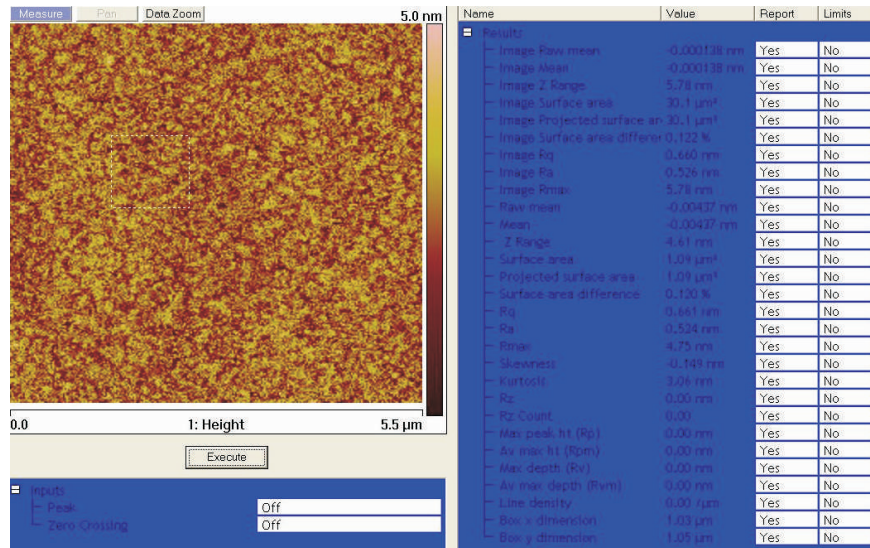


Abbildung B10: AFM Messung einer Top-Elektrode nach Ablösen vom Substrat und Entfernung der verbliebenen Goldschicht. Der Ausschnitt wurde auf einem Kontaktpad aufgenommen.

C Protokolle

Aufbringen von selbstorganisierenden Monolagen (SAMs)

Organische SAMs auf Goldoberflächen

Substrat	1x1 cm^2 Probe, mit Goldoberfläche
Reinigung 1	2 min in Aceton, 2 min in 2-Propanol
Reinigung 2	2 min Sauerstoffplasma, 200 W, 0.7 mbar
Lösungsmittel	Ethanol
Inkubation	8 h in 1 mM Lösung
Spülen	3 x Spülung in Ethanol, trocknen mit <i>Ar</i> Gas

Oligopeptid SAMs auf Goldoberflächen

Substrat	1x1 cm^2 Probe, mit Goldoberfläche
Reinigung 1	2 min in Wasser(MilliQ)
Reinigung 2	2 min Sauerstoffplasma, 200 W, 0.7 mbar
Lösungsmittel	Wasser (MilliQ)
Inkubation	8 h in 1 mM Lösung
Spülen	3 x Spülung in Wasser(MilliQ), trocknen mit <i>Ar</i> Gas

Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammetrie mit Peptid SAMs

Substrat	1x1 cm^2 Probe, mit Goldoberfläche
Reinigung 1	2 min in Aceton, 2 min in 2-Propanol
Reinigung 2	2 min Sauerstoffplasma, 200 W, 0.7 mbar
SAM Deposition	ggf. SAM wie oben beschrieben
Gegenelektrode	Platindraht
Referenzelektrode	SCE
Elektrolyt	Lithiumperchlorat (10-100 mM) in Wasser
Redoxsonde	0.01 mM Ferrocyanid
Sweep	von -100 bis 600 mV bei 25 mV / s

Rotationsbeschichtung

Aufschleudern von PEDOT:PSS

Substrat	1x1 cm^2 Probe, ggf. gereinigt mit O_2 -Plasma
Lack	50 μl <i>Clevios</i>
Schritt 1	8 s, 1000 rpm
Schritt 2	60 s, 2000 - 8000 rpm
Ausheizen	Heizplatte: 150 °C, 120 s

Ätzrezepte zum Trockenätzen

RIE-1, Rezept „Sanetra01“

Kammer: Slave
Schritt 1
Gase: CF_4 : 20 sccm; O_2 : 2 sccm
Druck: 0,05 mbar
Power: 150 W
Bias: 400 V
Schritt 2
Gases Ar: 20 sccm
Leistung: 200 W
Spannung: 500 V

RIE-1, Rezept „Entlacken O_2 “

Kammer: Slave
Gase: O_2 : 30 sccm
Druck: 0,05 mbar
Leistung: 200 W
Spannung: 500 V

RIE-1, Rezept „A – SF_6 – Si“

Kammer: Slave
Gase: SF_6 : 20 sccm
Druck: 0,03 mbar
Leistung: 200 W
Spannung: 400 V

RIBE

Ionenstrahlstrom: 125 mA
Strahlspannung: 450 V
Beschleunigungsspannung: 187 V

IBE

Gas: Ar
Spannung: 500 V or 250 V
Strom: 44 mA

Nanoimprint Rezepte für Nanonex-2000

Standard UV-NIL Rezept

Substrat:	Si 4" Wafer: 401 n-Si
Pump:	20 s
Pre pressure:	100 PSI
Pre temperature:	20 °C
Process time:	5 min 59 s
Pressure:	550 PSI
Temperature:	20 °C
UV time:	4 min
Vent temperature:	55 °C

Thermisches Prägen

Pump:	2 min
Pre pressure:	30 PSI
Pre temperature:	100 °C
Process time:	5 min 59 s
Pressure:	60 PSI
Temperature:	120 °C
Vent temperature:	45 °C

Herstellung von *Bottom*-Elektroden

Nanostrukturierung

Substrat:	Si 4" Wafer: 401 n-Si
Oxidation:	400nm Nassoxid
Metall:	5 nm Ti; 30 nm Au, eBeam Deposition
Zwischenlack:	NX-R 3022 (1 %) bei 3000 rpm; kein Vorschleudern; 190 °C 90 s
Lack:	NX-R 2010 (1:1 in MMA) bei 3000 rpm; kein Vorschleudern
NIL:	UV-NIL; Standard Rezept (550 PSI; 4 min UV)
Restlackentfernung:	RIBE CF_4 1:30
Zwischenlackentfernung:	RIBE O_2 0:20
Metallätzen:	RIBE Ar 2:00 (abhängig von der Strukturgröße)
Lackentfernung:	RIE CF_4 0:30

Schutzschicht (positiver Prozess)

Substrat:	4" Wafer mit <i>Bottom</i> -Elektroden
Ausheizen:	10 min Heizplatte bei 180°C
Lack:	AZ-5214 bei 4000 rpm
Ausbacken:	5 min Heizplatte bei 90°C
Maske:	<i>Protection Layer</i>
Belichtung:	4.5 s im <i>Mask-Aligner 1</i>
Entwicklung:	75 s in MIF 326; Stop in Reinstwasser
Ätzung:	RIBE Ar 2:00
Lackentfernung:	Aceton, Isopropanol

Verlängerung der Zuleitungen (negativer Prozess)

Substrat:	4" Wafer mit <i>Bottom</i> -Elektroden
Ausheizen:	10 min Heizplatte bei 180°C
Lack:	AZ-5214 bei 4000 rpm
Ausbacken:	5 min Heizplatte bei 90°C
Maske:	Nils Xbar Layout
Belichtung:	4.0 s im <i>Mask-Aligner 1</i>
Ausbacken:	2 min Heizplatte bei 115°C
Flutbelichtung:	17 s im <i>Mask-Aligner 1</i>
Entwicklung:	60 s in MIF 326; Stop in Reinstwasser
Metall:	10 nm Ti; 40 nm Au
Lift-off:	Aceton, Isopropanol

Top-Elektroden (PALO)

Substrat:	Si 4" Wafer: 401 n-Si
Ausheizen:	10 min Heizplatte bei 160°C
Opferschicht:	NX-R 3022(6%) at 2000 rpm
Metall:	60 nm Au, thermische Deposition
Zwischenlack:	NX-R 3022 (1 %) bei 3000 rpm; kein Vorschleudern; 190 °C 90 s
Lack:	NX-R 2010 (1:1 in MMA) bei 3000 rpm; kein Vorschleudern
NIL:	UV-NIL; Standard Rezept (550 PSI; 4 min UV)
Restlackentfernung:	RIE CF_4 0:25
Zwischenlackentfernung:	RIE O_2 0:05
Metallätzen:	RIE Ar 2:15 (abhängig von der Strukturgröße)
Gold-Restschicht:	RIE Ar 1:15

Weitere Protokolle

Herstellung eines NIL Molds

Substrat:	SiO_2 4" Wafer
Metall:	10 nm Cr
Lack:	PMMA 649.04 bei 4000 rpm, 180 °C 2 min
EBL:	Layout „NilsXbar“, (Details siehe EBL Protokoll)
Entwicklung:	AR-P 600-55, 60 s Megasonicbad
Restlackentfernung:	RIE O_2 2 s
Strukturtransfer:	RIBE Ar 3:30, CF_4 2:00
Chrom-Ätze:	4:00
Antihafbeschichtung:	Perfluorsilan aus Gasphase

Parameter für die EBL

Substrat:	SiO_2 4" Wafer
Metall:	10 nm Cr
Lack:	PMMA 649.04 bei 4000 rpm, 180 °C 2 min
Layout:	Datei „NilsXbar100-300nm“,
pattern1:	layer2 und layer3, 5 nm <i>shrink, two sided yes</i>
pattern2:	layer4
Mainfield:	250 μm ausgerichtet an layer6
Parameter pattern1:	Dosis: 450 $\mu C/cm^2$, Strahlgröße: 5 nm, Strahlstrom: 1 nA
Parameter pattern2:	Dosis: 250 $\mu C/cm^2$, Strahlgröße: 50 nm, Strahlstrom: 150 nA

μ CP von PEDOT:PSS

Stempel:	PDMS, 3 x 3 mm^2 , strukturiert
Substrat:	SiO_2
PEDOT:PSS:	<i>Clevios P</i>
Beschichtung:	Rotationsbeschichtung des Stempels für 30 s
Drucken:	Gewicht: 50- 150 g, nicht länger als 1 min
Ausheizen:	45 s bei 90 °C während Stempel auf Substrat liegt

Danksagung

Für die Hilfe und Unterstützung, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglichten, möchte ich allen Kollegen und Freunden meinen Dank aussprechen. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei....

Prof. Dr. A. Offenhäusser, der diese Arbeit erst ermöglichte und stets eine offene Tür für mich hatte.

Dr. Dirk Mayer, der diese Arbeit außerordentlich gut betreute und immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Z. Karpidou, Dr. S. Rosselli, Dr. G. Nelles, R. Wirtz und N. Knorr von Sony Deutschland GmbH, Materials Science Lab in Stuttgart, die dieses Projekt nicht nur finanziell unterstützten, sondern auch aktiv mitgewirkt haben.

Sandra Gilles für konstruktive Diskussionen und geduldige Hilfe.

Clara Chow und Vivian Feig für die gute Zusammenarbeit.

Michael Prömpers, Marko Banzet und René Borowski für die Unterstützung bei der Entwicklung der Reinraumprozesse.

dem gesamten Reinraumteam für die gute Zusammenarbeit.

Boris Hofmann, der immer ein glänzendes Vorbild für jeden Wissenschaftler war.

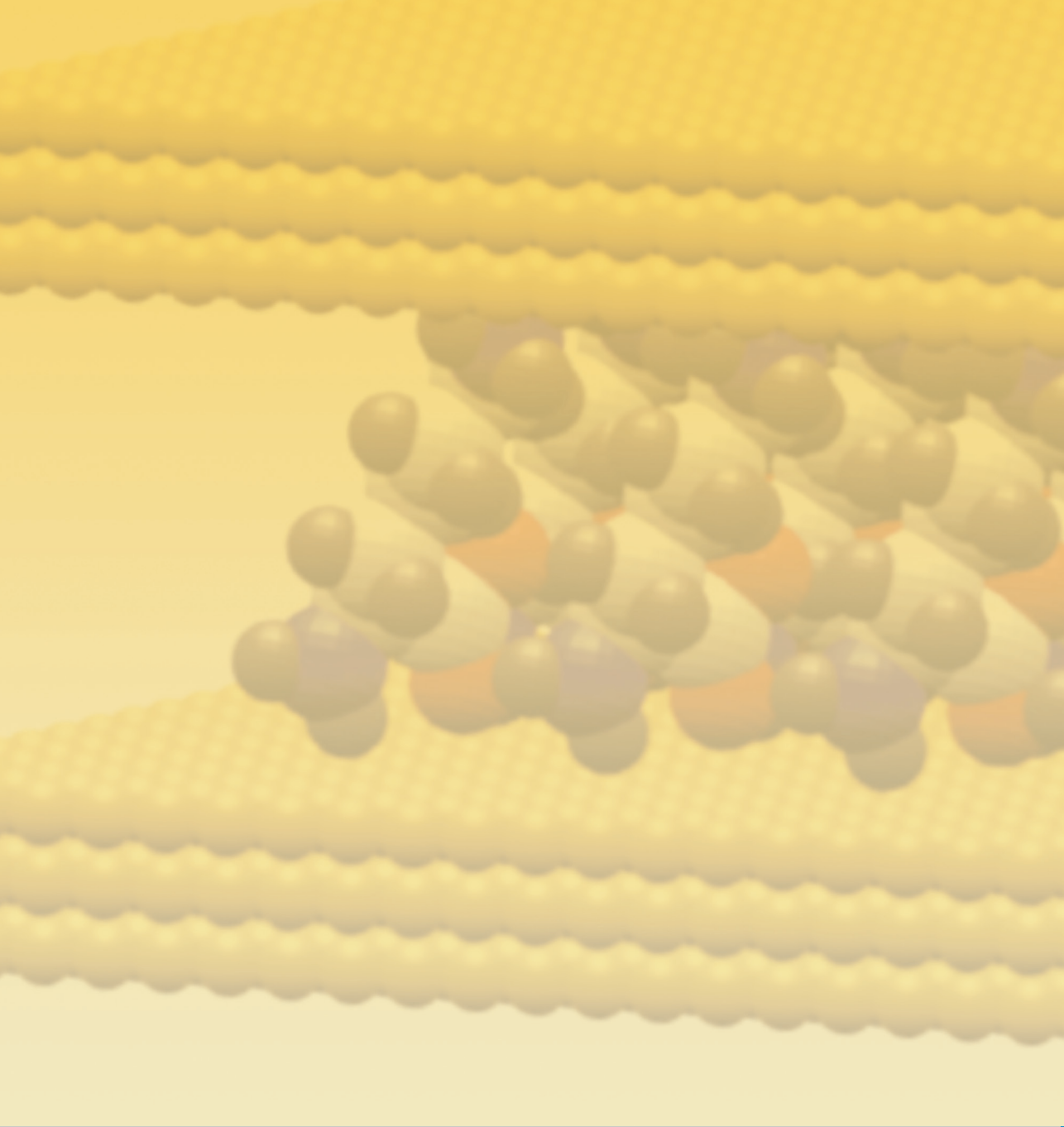
den besten Kollegen Philipp, Martin, Janis, Vanessa, Dong, Bernhard, Enno, Michael, Alexey, Kristin und Alexandre.

meiner Familie, die mein Studium zu jeder Zeit unterstützte und immer da war.

meiner Freundin Sarah, die niemals an mir zweifelte. Danke von Herzen!

1. **Ferrocenes as Potential Building Blocks for Molecular Electronics**
Self-Assembly and Tunneling Spectroscopy
by L. Müller-Meskamp (2008), 153 pages
ISBN: 978-3-89336-509-8
2. **Magnetic Proximity Effects in Highly-ordered Transition Metal Oxide Heterosystems studied by Soft x-Ray Photoemission Electron Microscopy**
by I. P. Krug (2008), XX, 180 pages
ISBN: 978-3-89336-521-0
3. **Seltenerd-basierte ternäre Oxide als alternative Gatedielektrika**
von J. M. Roeckerath (2008), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-543-2
4. **Strominduzierte Magnetisierungsdynamik in einkristallinen Nanosäulen**
von R. Lehndorff (2009), I, 86 Seiten
ISBN: 978-3-89336-564-7
5. **Magnetization Dynamics in Magnetically Coupled Heterostructures**
von A. Kaiser (2009), X, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-577-7
6. **Resistive switching in Pt/TiO₂/PT**
by D. S. Jeong (2009), vii, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-579-1
7. **Electromechanical Force Microscopy and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Polar Oxide Nanoparticles**
by S. Röhrig (2009), vi, 114 pages
ISBN: 978-3-89336-600-2
8. **Investigation of resistive switching in barium strontium titanate thin films for memory applications**
by W. Shen (2010), 114 pages
ISBN: 978-3-89336-608-8
9. **Nanostrukturierte Metallelektroden zur funktionalen Kopplung an neuronale Zellen**
von D. Brüggemann (2010), vii, 160 Seiten
ISBN: 978-3-89336-627-9
10. **Integration of resistive switching devices in crossbar structures**
by Chr. Nauenheim (2010), XII, 142 pages
ISBN: 978-3-89336-636-1

11. **Correlation between Raman spectroscopy and electron microscopy on individual carbon nanotubes and peapods**
by C. Spudat (2010). xiv, 125 pages
ISBN: 978-3-89336-648-4
12. **DC and RF Characterization of NiSi Schottky Barrier MOSFETs with Dopant Segregation**
by C. J. Urban (2010), iv, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-644-6
13. **Alternative Systems for Molecular Electronics: Functionalized Carboxylic Acids on Structured Surfaces**
by M. C. Lennartz (2010), 183 pages
ISBN: 978-3-89336-667-5
14. **Highly conductive electrodes as diffusion barrier for high temperature applications**
by B. Meši (2010), VII, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-670-5
15. **Modeling, Fabrication and Characterization of Silicon Tunnel Field-Effect Transistors**
by C. P. Sandow (2010), XIII, 112 pages
ISBN: 978-3-89336-675-0
16. **Substituted Coronenes for Molecular Electronics: From Supramolecular Structures to Single Molecules**
by P. Kowalzik (2010), ix, 149 pages
ISBN: 978-3-89336-679-8
17. **Resistive switching in TiO₂ thin films**
by L. Yang (2011), VII, 117 pages
ISBN: 978-3-89336-707-8
18. **Crystal- and Defect-Chemistry of Fine Grained Thermistor Ceramics on BaTiO₃ Basis with BaO-Excess**
by H. Katsu (2011), xxvii, 163 pages
ISBN: 978-3-89336-741-2
19. **Flächenkontakte zu molekularen Schichten in der Bioelektronik**
von N. Sanetra (2012), XIII, 129 Seiten
ISBN: 978-3-89336-776-4



Information / Information
Band / Volume 19
ISBN 978-3-89336-776-4